UNIVERSITÉ DE BORDEAUX II

UNITÉS D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

Année 1973 - Thèse nº 3

ÉTUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA PYRIDOXINE ET DE MOLÉCULES VOISINES

QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ :

COMPLEXES EN MILIEU NON AQUEUX

THÈSE POUR LE DOCTORAT D'ÉTAT EN PHARMACIE

Présentée et soutenue publiquement le 25 septembre 1973

PAR

Jean-Jacques GIRAUD

PHARMACIEN

CERTIFICAT D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE CONTRÔLE PHYSICO-CHIMIQUE DES MÉDICAMENTS

CERTIFICAT D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE PHARMACIE INDUSTRIELLE

CERTIFICAT D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE CHIMIE ORGANIQUE

ASSISTANT A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

né le 26 août 1944 à Périgueux (Dordogne)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. J.-C. COLLETER ..... *Président.*

M. GADRET .....
E. JOUZIER ..... *Juges.*
B. PENICAUT .....

—

1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0016

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX II

UNITÉS D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

Année 1973 - Thèse nº 3

ÉTUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA PYRIDOXINE ET DE MOLÉCULES VOISINES

QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ :

COMPLEXES EN MILIEU NON AQUEUX

THÈSE POUR LE DOCTORAT D'ÉTAT EN PHARMACIE

Présentée et soutenue publiquement le 25 septembre 1973

PAR

Jean-Jacques GIRAUD

PHARMACIEN

CERTIFICAT D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE CONTRÔLE PHYSICO-CHIMIQUE DES MÉDICAMENTS

CERTIFICAT D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE PHARMACIE INDUSTRIELLE

CERTIFICAT D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE CHIMIE ORGANIQUE

ASSISTANT A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

né le 26 août 1944 à Périgueux (Dordogne)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. J.-C. COLLETER ..... *Président.*

M. GADRET .....

E. JOUZIER ..... *Juges.*

B. PENICAUT .....

—

1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mon père

A ma famille

A la mémoire de Françoise

A mes amis

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur J.C. COLLETER

Professeur de Chimie Analytique

Vous nous avez proposé le sujet de ce travail et vous nous avez prodigué vos conseils avec beaucoup de patience et avec une bienveillance des plus appréciables.

Permettez-nous de vous assurer de notre reconnaissance et de notre attachement.

A NOS JUGES

Monsieur le Professeur M.GADRET

Maître de Conférences agrégé de Chimie Analytique

Vous nous avez toujours manifesté les plus vifs encouragements pendant notre travail.

Veuillez trouver ici l'expression de notre gratitude.

Monsieur le Professeur E. JOUZIER

Maître de Conférences agrégé de Chimie Biologique

Vous nous avez fait l'honneur de siéger dans notre jury de thèse

Nous tenons à vous exprimer notre reconnaissance.

Monsieur le Professeur B.PENICAUT

Maître de Conférences agrégé de Chimie Analytique

Nous avons été très sensible à l'intérêt que vous avez bien voulu prendre à notre travail.

Nous vous prions de croire à notre gratitude.

Notre reconnaissance s'adresse également à M^r le Professeur BLANQUET et à M^r LAPARRA pour les renseignements bibliographiques qu'ils nous ont fournis par le service de l'INSERM.

Nous remercions M^r le Professeur GOURSOLLE pour l'aide qu'il nous a apporté dans le domaine de l'informatique.

Nous tenons aussi à remercier M^r Ph. DALLET qui a fait équipe avec nous au laboratoire.

Notre gratitude va enfin à M^r et M^me DUBIEF pour leur gentillesse et leur dévouement lors de la réalisation de ce travail.

x x

x

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

1 PREMIERE PARTIE: ETUDE THEORIQUE 3

1-1 CHAPITRE PREMIER 4

PRINCIPALES METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES DE DETERMINATION DES FORMULES ET DES CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES.

1-1-1 METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES PERMETTANT DE DETERMINER LA FORMULE D'UN COMPLEXE 5

1-1-1-1 Méthode des variations continues de JOB 5

1-1-1-2 Méthode du logarithme limite de BENT et FRENCH 7

1-1-2 METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES PERMETTANT DE CALCULER LA CONSTANTE DE STABILITE D'UN COMPLEXE 9

1-1-2-1 Méthode des solutions correspondantes de BJERRUM 9

1-1-2-2 Méthode de ALLAN ÅGREN 13

1-1-2-3 Méthode des points isosbestiques de L.VAREILLE 15

1-1-2-4 Méthode de YATSIRMIRSKII 17

Pages

1-1-3 CONCLUSION..... 18

1·2 CHAPITRE DEUXIEME..... 20
DETERMINATION DE LA FORMULE ET DE LA CONSTANTE DE STABILITE DES COMPLEXES :
ETUDE THEORIQUE GENERALE.

1-2-1 GENERALITES..... 20

1-2-2 FORMATION D'UN COMPLEXE SANS DEPART D'ION H^+..... 22

1-2-2-1 Etude du premier complexe..... 23

1-2-2-2 Etude des complexes de rang supérieur..... 28

1-2-3 FORMATION D'UN COMPLEXE AVEC DEPART D'ION H^+..... 32

1-2-3-1 Etude du premier complexe..... 33

1-2-3-2 Etude des complexes de rang supérieur..... 34

1-2-4 CAS PARTICULIER -ETUDE D'UN COMPLEXE DE TYPE $M_\alpha A_\beta$..... 35

1-2-4-1 Formation d'un complexe sans départ d'ion H^+..... 35

1-2-4-2 Formation d'un complexe avec départ d'ion H^+..... 40

2 DEUXIEME PARTIE:ETUDE EXPERIMENTALE..... 42

2-1- CHAPITRE PREMIER 43
DETERMINATION PRELIMINAIRE DES CONSTANTES D'ACIDITE.

Pages

2-1-1 DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE LA PYRIDOXINE..... 43

2-1-1-1 Mode opératoire..... 44

2-1-1-2 Résultats expérimentaux..... 45

2-1-2 DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE LA DESOXY-4 PYRIDOXINE..... 47

2-1-2-1 Mode opératoire..... 47

2-1-2-2 Résultats expérimentaux..... 48

2-1-3 DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DU PYRIDOXAL..... 50

2-1-3-1 Mode opératoire..... 51

2-1-3-2 Résultats expérimentaux..... 51

2-1-4 DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE LA PYRIDOXAMINE..... 54

2-1-4-1 Mode opératoire..... 55

2-1-4-2 Résultats expérimentaux..... 55

2-1-5 COMMENTAIRE DES RESULTATS OBTENUS..... 58

2-1-5-1 Examen des spectres..... 58

2-1-5-2 Constantes d'équilibre acide-base..... 60

2-2 CHAPITRE DEUXIEME..... 62
ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA PYRIDOXINE

2-2-1 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE CUIVRE... 62

2-2-1-1 Mode opératoire..... 62

Pages

2-2-1-2 Résultats qualitatifs 63

2-2-1-3 Résultats quantitatifs 64

2-2-1-4 Conclusion 69

2-2-2 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE PYRIDOXINE 70

2-2-2-1 Mode opératoire 70

2-2-2-2 Résultats qualitatifs 70

2-2-2-3 Résultats quantitatifs 71

2-2-2-4 Conclusion 83

2-3 CHAPITRE TROISIEME 86
ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA DESOXY-4 PYRIDOXINE

2-3-1 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE CUIVRE ... 86

2-3-1-1 Mode opératoire 86

2-3-1-2 Résultats qualitatifs 87

2-3-1-3 Résultats quantitatifs 88

2-3-1-4 Conclusion 91

2-3-2 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE DESOXY-4 PYRIDOXINE 91

2-3-2-1 Mode opératoire 91

2-3-2-2 Résultats qualitatifs 92

2-3-2-3 Résultats quantitatifs 93

2-3-3 ETUDE DU COMPLEXE LORSQUE LES CONCENTRATIONS DE CHACUN DES CONSTITUANTS SONT EGALES 97

2-3-3-1 Mode opératoire 97

Pages

2-3-3-2 Résultats qualitatifs 98

2-3-3-3 Résultats quantitatifs 98

2-3-3-4 Conclusion 101

2-3-4 RECHERCHE DU COMPLEXE DE TYPE 1-1 SANS DEPART D'ION H^+ EN PRESENCE D'UN EXCES DE DESOXY-4 PYRIDOXINE 101

2-3-5 CONCLUSION 102

2-4 CHAPITRE QUATRIEME 103
ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DU PYRIDOXAL

2-4-1 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE CUIVRE .. 103

2-4-1-1 Mode opératoire 103

2-4-1-2 Résultats qualitatifs 104

2-4-1-3 Résultats quantitatifs 104

2-4-1-4 Conclusion 110

2-4-2 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE PYRIDOXAL 111

2-4-2-1 Mode opératoire 111

2-4-2-2 Résultats qualitatifs 112

2-4-2-3 Résultats quantitatifs 112

2-4-2-4 Conclusion 113

2-5 CHAPITRE CINQUIEME 115
ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA PYRIDOXAMINE

2-5-1 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE CUIVRE ... 115

2-5-1-1 Mode opératoire 115

Pages

2-5-1-2 Résultats qualitatifs *116*

2-5-1-3 Résultats quantitatifs *116*

2-5-1-4 Conclusion *121*

2-5-2 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE PYRIDOXAMINE *121*

2-5-2-1 Mode opératoire *121*

2-5-2-2 Résultats qualitatifs *122*

2-5-2-3 Résultats quantitatifs *122*

2-5-2-4 Conclusion *131*

2-6 RECAPITULATION DES RESULTATS OBTENUS *133*

2-6-1 COMPARAISON DES CONSTANTES D'EQUILIBRE .. *133*

2-6-2 POURCENTAGE DE COMPLEXE FORME *134*

CONCLUSIONS GENERALES

ANNEXE : ORDINOGRAMME

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

Parmi les dérivés de la pyridine présentant une activité biologique importante,figurent la Pyridoxine ainsi que l'aldéhyde et l'amine correspondante. C'est ainsi que le Pyridoxal 5-phosphate est le coenzyme de nombreuses réactions biologiques comprenant entre autres la décarboxylation et la transamination.

Cette dernière a été plus précisément étudiée par METZLER et SNELL qui ont montré qu'elle pouvait être reproduite expérimentalement en mettant en présence du pyridoxal et un amino-acide et en utilisant un ion métallique tel que Cu^{2+}, Fe^{3+} ou Al^{3+} comme catalyseur (24,25).

Puis EICHHORN et DAWES ont mis en évidence la formation d'un complexe métallique,formé à partir de la base de Schiff résultant de l'action du pyridoxal et d'un amino-acide (10).

Ce type de chélate a été aussi décrit en milieu méthanolique par MATSUSHIMA et MARTELL (21) tandis que CENNAMO étudiait les complexes de Al^{3+} et de Cu^{2+} avec la

base de Schiff formée à partir du pyridoxal et de la pyridoxamine (7).

De là à conclure que la vitamine B6 donnait des complexes avec les ions métalliques, il n'y avait qu'un pas (18)(17). ROMAIN et COLLETER ont étudié l'équilibre de formation des complexes de la pyridoxine avec le Fe^{3+} (28).

Un complexe Cuivre II-pyridoxamine a été décrit par WILLIAMS et NEILANDS (35) et a été repris par GUSTAFSON et MARTELL qui ont considéré, en outre, d'autres métaux (11).

MATSUSHIMA, quant à lui, a décrit les complexes du pyridoxal, de la pyridoxamine et de la pyridoxine avec différents métaux en milieu alcoolique (22).

C'est à la suite de ces travaux que nous avons entrepris de rechercher la formule, et de déterminer la constante de stabilité, par spectrophotométrie des complexes cuivriques de la vitamine B6 et des molécules voisines :

Pyridoxamine et Pyridoxal. Nous avons joint à cette étude la Désoxy-4 Pyridoxine qui présente une activité antivitaminique.

Dans une première partie, nous avons été amenés à considérer les différentes méthodes permettant d'étudier les complexes par spectrophotomètrie et nous avons mené à bien une étude théorique qui nous a permis de généraliser la méthode proposée par COLLETER (9).

Enfin, dans une deuxième partie, après une étude préliminaire des équilibres acide-base, nous avons exposé les résultats de nos travaux concernant les complexes cuivriques de la pyridoxine et des molécules voisines.

1- PREMIERE PARTIE

ETUDE THEORIQUE

1-1 CHAPITRE PREMIER

PRINCIPALES METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES DE DETERMINATION DES FORMULES ET DES CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES

Dans l'exposé qui va suivre,nous symbolisons par AH le coordinat organique ou ligand,et par M le cation métallique.

Dans un but de simplification typographique , nous ne faisons pas figurer les charges ioniques des différents composés cités.

Nous pouvons écrire la formation du complexe comme suit :

$$\alpha M + \beta AH \rightleftharpoons M_{\alpha}(AH)_{\beta}$$

La constante apparente de stabilité de cet équilibre,définie pour une force ionique déterminée,s'écrit :

$$Kc = \frac{(M_{\alpha}(AH)_{\beta})}{(M)^{\alpha}(AH)^{\beta}}$$

Les valeurs entre crochets désignent la concentration des ions ou des molécules dans la solution.

Nous examinerons tout d'abord les méthodes spectrophotométriques permettant de déterminer la formule du complexe,puis celles permettant le calcul de la constante de stabilité.

Nombreuses et variées sont ces méthodes. Une revue très complète en a été faite récemment par SOUCHAY et LEFEBVRE (32).

Ces problèmes ont été aussi étudiés par différents auteurs; citons CHARLOT (8) ROSSOTTI (29) et MARTELL (20).

De toutes ces études, il ressort que la méthode la plus utilisée pour la recherche de la nature des complexes est la méthode dite des variations continues de JOB (13), et pour la détermination de la constante de stabilité, celle de BJERRUM (4).

Nous n'avons retenu,parmi toutes ces méthodes, que celles permettant d'étudier les complexes d'une façon générale.

1-1-1 METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES PERMETTANT DE DETERMINER LA FORMULE D'UN COMPLEXE.

1-1-1-1 METHODE DES VARIATIONS CONTINUES DE JOB (13)

Soit l'équilibre :

$$\alpha M + \beta AH \rightleftharpoons M_{\alpha}(AH)_{\beta}$$

La méthode de JOB consiste à faire varier le rapport des concentrations en M et AH, mais de telle manière que leur somme reste constante et égale à C.

Posons :

$$C_A = x\,C = (AH) + \beta\,(M_\alpha(AH)_\beta)$$

Il vient $$C_M = (1-x)C = (M) + \alpha\,(M_\alpha(AH)_\beta)$$

C_A = Concentration totale en AH

C_M = Concentration totale en M

Avec $0 < x < 1$

La courbe des densités optiques D en fonction de x, $D = f(x)$, présente un maximum lorsque la concentration en complexe est maximum, et on en déduit alors la valeur x_o correspondante.

La dérivée par rapport à x de la concentration en complexe s'annule pour cette valeur x_o . L'auteur montre alors que :

$$n = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-x_o}{x_o}$$

Connaissant n, on en déduit la formule du complexe.

Application au calcul de la constante d'équilibre

Si on fait varier la concentration totale C, il correspond à chaque valeur de C une valeur de x_o qui dépend de la constante d'équilibre K_c. Il est possible de déterminer celle-ci à partir de plusieurs valeurs de x_o mais l'expression mathématique est assez compliquée.

De nombreux auteurs ont éxaminé ce problème. Parmi ceux-ci citons SCWARZENBACH et BUDENSINSKY (30, 5).

KLAUSEN quant à lui, a utilisé la méthode des variations continues et les valeurs, obtenues au moyen d'un calculateur électronique, des concentrations maximales des

complexes par rapport aux différentes concentrations molaires totales (15).

Limites d'application

- Les hypothèses à partir desquelles JOB a élaboré sa méthode, impliquent la formation d'un seul composé. Si tel n'est pas le cas, on peut être amené à commettre de graves erreurs.

- D'autre part si $n = 1/4$, $x_o = 0,80$

si $n = 1/5$, $x_o = 0,83$

Il devient difficile de déterminer l'abcisse correspondant au maximum de la courbe $D = f(x)$ et par suite de connaître avec précision la valeur de n.

1-1-1-2 METHODE DU LOGARITHME LIMITE DE BENT ET FRENCH (3)

Soit l'équilibre

$$\alpha M + \beta\ AH \rightleftharpoons M_\alpha (AH)_\beta$$

il lui correspond la constante de stabilité :

$$Kc = \frac{(M_\alpha (AH)_\beta)}{(M)^\alpha (AH)^\beta}$$

1°) - Lorsque le complexe formé est peu stable, on peut négliger sa concentration à la fois devant celle de M et celle de AH.

En première approximation les concentrations en AH et en M, non complexés , sont égales respectivement aux concentrations totales, C_A et C_M.

On a alors

$$\log (M_\alpha (AH)_\beta) = \alpha \log C_M + \beta \log C_A + \log Kc$$

La méthode consiste à faire varier C_A et à garder C_M constant.

Si seul le complexe absorbe,

$$D = \varepsilon \left(M_\alpha (AH)_\beta\right)$$

D Densité optique

ε Coefficient d'absorption moléculaire

$$\log D = \beta \log C_A + C^{te}$$

En traçant la courbe $\log D = f(\log C_A)$ on obtient une droite dont la pente est la valeur de β cherchée.

2°) Si la réaction de formation du complexe est totale:

$$\left(M_\alpha (AH)_\beta\right) = \frac{C_A}{\beta}$$

$$\log D = \log C_A + C^{te}$$

la courbe $\log D = f(\log C_A)$ est une droite de pente 1.

3°) Si nous ne trouvons pas dans l'un des deux cas précédents, nous ne pourrons négliger la concentration en complexe que devant l'une des concentrations totales : par exemple devant C_M si C_M est beaucoup plus grand que C_A.

La pente de la courbe $\log D = f(\log C_A)$ est comprise entre β et 1.

On peut d'autre part déterminer la pente de la droite par le calcul

$$C_A = (AH)\left(1 + Kc\ \beta\ C_M{}^{\alpha}(AH)^{\beta-1}\right)$$

En choisissant une valeur hypothétique pour β, on déduit de cette équation la valeur de AH que l'on utilise

pour exprimer le logarithme de la concentration en complexe.

On aboutit à une expression de la forme :

$$\log \left(M_{\alpha}(AH)_{\beta}\right) = f(Kc, C_M, C_A)$$

Soit p la pente cherchée :

$$p = \frac{d \log \left(M_{\alpha}(AH)_{\beta}\right)}{d(\log C_A)}$$

Cette pente est une fonction de K_C, C_M, C_A.

On obtient ainsi une série de valeurs de p calculées que l'on peut comparer aux valeurs expérimentales. De cette comparaison on déduit la valeur de β cherchée.

Remarque

Le méthode de BENT et FRENCH est très simple dans le cas où le complexe formé est peu stable.

Dans le cas contraire,les choses se compliquent du fait que pour déterminer β, il faut connaître au préalable la constante d'équilibre.

D'autre part,comme dans le cas de la méthode de JOB,il n'a été considéré que la formation d'un seul complexe.

1-1-2 METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES PERMETTANT DE CALCULER LA CONSTANTE DE STABILITE D'UN COMPLEXE.

1-1-2-1 METHODE DES SOLUTIONS CORRESPONDANTES DE BJERRUM (4).

Considérons une série de complexes de type $M(AH)_i$.

A chaque équilibre correspond une constante K_i

1er complexe

$$M + AH \rightleftharpoons MAH \qquad K_1 = \frac{(MAH)}{(M)(AH)} \qquad (1)$$

2^{éme} complexe

$$M + 2AH \rightleftharpoons M(AH)_2 \qquad K_2 = \frac{(M(AH)_2)}{(M)(AH)^2} \qquad (2)$$

i^{éme} complexe

$$M + iAH \rightleftharpoons M(AH)_i \qquad K_i = \frac{(M(AH)_i)}{(M)(AH)^i} \qquad (3)$$

Si C_A et C_M représentent les concentrations totales en AH et M, on a les équations suivantes .

$$C_A = (AH) + \sum_{i=1}^{i=n} i\,(M(AH)_i)$$

ou
$$C_A = (AH) + (M) \sum_{i=1}^{i=n} i(AH)^i K_i \qquad (4)$$

$$C_M = (M) + \sum_{i=1}^{i=n} (M(AH)_i)$$

ou
$$C_M = (M)\left(1 + \sum_{i=1}^{i=n} (AH)^i K_i\right) \qquad (5)$$

Dans sa théorie BJERRUM introduit la <u>fonction de formation</u> $\bar{n}$ qui correspond au rapport du nombre de particules AH complexées au nombre total de cations M.

$$\bar{n} = \frac{C_A - (AH)}{C_M} \qquad (6)$$

D'après les équations (4) et (5) :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (AH)^i K_i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} (AH)^i K_i} \qquad (7)$$

$\bar{n}$ est donc fonction uniquement de (AH).

BJERRUM utilise alors la notion de <u>solutions correspondantes</u> qu'il caractèrise par des concentrations en AH égales.

Il s'ensuit que deux solutions correspondantes auront même fonction $\bar{n}$.

On a alors :

$$\bar{n} = \frac{C_{A_1} - (AH)}{C_{M_1}} = \frac{C_{A_2} - (AH)}{C_{M_2}}$$

$$\bar{n} = \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{C_{M_1} - C_{M_2}}$$

On en tire la valeur de (AH) :

$$(AH) = \frac{C_{M_1} C_{A_2} - C_{M_2} C_{A_1}}{C_{M_1} - C_{M_2}} \qquad (8)$$

Ayant calculé (AH) et $\bar{n}$ on en déduit successivement les valeurs des constantes d'équilibre K_i .

Par exemple

$$K_1 = \frac{\bar{n}}{(AH)\ (1 - \bar{n})} \qquad (9)$$

Pour reconnaitre que deux solutions sont des solutions correspondantes,il faut faire appel à l'étude d'une propriété qui est fonction uniquement de (AH).

C'est le cas de la densité optique par exemple:

$$D = \varepsilon_m (M) + \sum \varepsilon_i (M(AH)_i)$$

D'après (3)

$$D = (M)(\varepsilon_m + \sum \varepsilon_i K_i (AH)^i)$$

et d'après (5)

$$\frac{D}{C_M} = \frac{\varepsilon_m + \sum \varepsilon_i K_i (AH)^i}{1 + \sum (AH)^i K_i}$$

Cette propriété ne dépend que de la concentration en AH . Par suite, pour deux solutions correspondantes, on a :

$$\frac{D_1}{C_{M_1}} = \frac{D_2}{C_{M_2}}$$

Et pour diverses valeurs de C_A et C_M, on obtient des couples de solutions correspondantes caractérisées par une valeur donnée de D/C_M .

Lorsque le coordinat organique a un caractère basique, un calcul du même type s'applique, il suffit alors de tenir compte de la constante d'acidité Ka.

De l'exposé ci-dessus,il ressort que la méthode de BJERRUM est une méthode très générale. C'est une méthode indirecte qui ne nécessite pas la détermination des coefficients d'absorption moléculaires des complexes.

La méthode de BJERRUM a été reprise par de nombreux auteurs qui l'on utilisée en la modifiant suivant leurs besoins.
Citons par exemple sa généralisation pour l'étude des courbes incomplètes de formation de polycomplexes (31).

1-1-2-2 METHODE DE ALLAN ÅGREN (1)

- Cas d'un seul complexe

Considérons les équilibres suivants :

$$AH_2 \rightleftharpoons AH + H^+$$

$$M + n\ AH \rightleftharpoons MA_n + n\ H^+$$

A chaque équilibre correspond la constante :

$$Ka = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2)}$$

$$Kc_n = \frac{(MA_n)(H^+)^n}{(M)(AH)^n}$$

Soit D la densité optique

$$D = \varepsilon_n (MA_n)$$

Soit C_M la concentration totale en métal et C_A la concentration totale en coordinat organique.

Compte tenu de la constante d'acidité K_c l'auteur calcule la constante d'équilibre de la formation du complexe :

$$K_{C_n} = \frac{(H^+)^n \frac{D}{\varepsilon_n}}{\left(C_A - n\frac{D}{\varepsilon_n}\right)^n \left(\frac{K_a}{K_a+(H^+)}\right)^n \left(C_M - \frac{D}{\varepsilon_n}\right)}$$

Si $C_A >> C_M$, l'expression précédente se simplifie :

$$\frac{C_M}{D} = \frac{1}{\varepsilon_n} + \left(\frac{(H^+)^n}{C_A{}^n \left(\frac{K_a}{K_a+(H^+)^n}\right)^n} \right) \frac{1}{K_{C_n}\varepsilon_n}$$

Cette relation est de la forme :

$$y = \frac{1}{\varepsilon_n} + \frac{1}{K_{C_n}\varepsilon_n} x$$

Nous aboutissons à l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{K_{C_n}\varepsilon_n}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{\varepsilon_n}$.

En traçant cette droite, on détermine graphiquement K_{C_n} et ε_n.

- Cas de deux complexes

L'équilibre à considérer est le suivant :

$$AH + M(AH)_{n-1} \rightleftharpoons M(AH)_n + H^+$$

Il y correspond :

$$\frac{K_{cn}}{K_{cn-1}} = \frac{(H^+)(M(AH)_n)}{(AH)(M(AH)_{n-1})}$$

$$D = \varepsilon_{n-1}(M(AH)_{n-1}) + \varepsilon_n(M(AH)_n)$$

Si $\frac{C_A}{n} = C_M = C$, l'auteur détermine l'expression suivante :

$$\frac{C}{D} = \frac{1}{\varepsilon_n} + \frac{K_{cn-1}}{\varepsilon_n K_n}\left(\frac{(H^+)}{(AH)} \quad \frac{D - C\,\varepsilon_{n-1}}{D}\right)$$

Connaissant ε_{n-1} et K_{cn-1} , on peut calculer ε_n et K_{cn} .

Remarque

La méthode de ÅGREN est une méthode directe mais qui implique de se placer dans des conditions opératoires bien précises,ce qui n'est pas toujours possible.

D'autre part l'expression en fonction de laquelle on porte $y = \frac{C_M}{D}$ est assez compliquée.

Parmi les auteurs qui ont utilisé une méthode graphique présentant des analogies avec celle d'ÅGREN, citons LANG (16) dont l'étude a été généralisée par NORHEIM (27), et TERESHIN (33).

1-1-2-3 METHODE DES POINTS ISOSBESTIQUES DE L.VAREILLE (34)

Considérons les équilibres :

$$M + AH \rightleftharpoons MA + H^+ \qquad K_{c1} = \frac{(MA)(H^+)}{(M)(AH)}$$

$$MA + AH \rightleftharpoons MA_2 + H^+ \qquad K_{c2} = \frac{(MA_2)(H^+)}{(MA)(AH)}$$

$$MA_{n-1} + AH \rightleftharpoons MA_n + H^+ \qquad K_{c_n} = \frac{(MA_n)(H^+)}{(MA_{n-1})(AH)}$$

Si pour un pH déterminé les deux complexes existent en équilibre, la densité optique s'écrit :

$$D = \varepsilon_1 (MA) + \varepsilon_2 (MA_2)$$

Les courbes $D = f(\lambda)$, tracées à des pH différents, se coupent en un point commun nommé point isosbestique, correspondant à une longueur d'onde λ_{iso}, pour laquelle :

$$\varepsilon_1 \lambda_{iso} = \varepsilon_2 \lambda_{iso}$$

$$D_{\lambda_{iso}} = \varepsilon_{\lambda_{iso}} (MA) + \varepsilon_{\lambda_{iso}} (MA_2) = \varepsilon_{\lambda_{iso}} C_M$$

C_M Concentration totale en métal

On en tire :

$$\varepsilon_{\lambda_{iso}} = \frac{D_{\lambda_{iso}}}{C_M}$$

Calcul de la première constante d'équilibre K_{c_1}

A un pH déterminé, MA existe seul. La densité optique devient :

$$D_{\lambda_{iso}} = \varepsilon_{\lambda_{iso}} (MA)$$

Ce qui permet de calculer la concentration en complexe :

$$(MA) = \frac{D_{\lambda_{iso}}}{\varepsilon_{\lambda_{iso}}}$$

Le calcul de la constante K_{c1} est alors aisé.

Calcul de la deuxième constante d'équilibre K_{c_2}

Pour un pH déterminé,appélé pH (1-2), les concentrations des deux complexes en présence sont égales. L'expression de la constante d'équilibre devient alors :

$$K_{c_2} = \frac{(H^+)}{(AH)}(1\text{-}2)$$

VAREILLE montre que le pH(1-2) peut être déterminé graphiquement grâce à la courbe D = f (pH).

Calcul des constantes d'équilibre suivantes

Ce calcul s'effectue de la même façon que précédemment.

Remarque

Cette méthode remarquable par sa simplicité,ne peut s'appliquer que lorsque deux complexes coexistent dans les mêmes conditions de pH.

D'autre part, même lorsque ces conditions sont réunies,il peut arriver que le point isosbestique n'apparaisse pas, ceci par exemple à cause de l'absorption d'un des constituants du complexe.

1-1-2-4 METHODE DE YATSIRMIRSKII (36)

Cette méthode rapportée,par ROSSOTTI et ROSSOTTI (29) a été critiquée et généralisée par ASAWA (2).

L'auteur introduit la fonction f suivante

$$f_i = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i \, M(AH)_i - \varepsilon_o}{(AH)}$$

ε_o = Coefficient d'absorption moléculaire de la solution initiale

La limite de cette fonction f lorsque $(AH) \to o$ est :

$$\lim_{(AH)\to o} f_i = \Delta\varepsilon_i K_{ci} - \Delta\varepsilon_1 K_{c1}^{\,i} = \frac{f_{i-1} - \lim_{(AH)\to o} f_{i-1}}{(AH)}$$

$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_o$$

En procédant par extrapolation, l'auteur calcule les différentes limites des fonctions f_i définies comme suit :

$$f'_1 = (AH) f_1$$

$$f'_i = (f'_{i-1} - \lim_{(AH)\to\infty} f'_{i-1})(AH)$$

Il obtient alors une série d'équations qui lui permettent de calculer les différentes constantes d'équilibre.

1-1-3 CONCLUSION

Les études de complexes sont évidemment très nombreuses. Les auteurs ont parfois recours à des adaptations des méthodes que nous avons rapportées, mais il ne semble pas indispensable de les citer toutes.

Nous remarquons tout d'abord que les problèmes posés par la détermination de la formule du complexe et par le calcul de la constante d'équilibre ont été le plus souvent abordés séparément.

Parmi toutes les méthodes que nous venons de voir, nous constatons que rares sont celles qui envisagent ces problèmes sous tous leurs aspects. Seule la méthode de BJERRUM nous paraît être très générale. Notons en second lieu que la plupart du temps les auteurs se placent dans des conditions opératoires bien particulières (excés de l'un ou de l'autre des constituants par exemple), ce qui simplifie nettement les calculs.

Dans cet ordre d'idée,la méthode exposée par CANONNE (6) permet un calcul simple de la constante d'équilibre. On opère par comparaison de deux mélanges de concentrations différentes,mais en proportion stoechiométriques des constituants du complexe.

D'autre part, un certain nombre de méthodes considèrent la formation d'un seul complexe,ce qui limite notablement leur utilisation,et,bien souvent, il n'a pas été tenu compte de l'absorption éventuelle des constituants non complexés.

Enfin tous les auteurs mentionnés ont abordé le problème par des voies indirectes. Nous avons préféré utiliser une méthode "directe" basée sur la détermination de la concentration en complexe.

1-2 CHAPITRE DEUXIEME

DETERMINATION DE LA FORMULE ET DE LA CONSTANTE DE STABILITE DES COMPLEXES

ETUDE THEORIQUE GENERALE

1-2-1 GENERALITE

Dans l'étude qui va suivre,nous avons généralisé la méthode proposée par COLLETER (9).

Elle consiste à étudier spectrophotométriquement le complexe à différents pH et permet,en faisant une hypothèse sur la formule du complexe,de calculer le coefficient d'absorption moléculaire ε pour une longueur d'onde donnée.Ceci fait,on détermine alors la constante d'équilibre K_c. Cela permet de retenir ou de rejeter la formule choisie à priori.

Nous avons représenté le coordinat organique par AH.

Si AH possède un caractère basique (ce qui se produit souvent),il faut tenir compte de l'équilibre :

$$AH_2 \rightleftharpoons AH + H^+$$

Avec pour constante d'acidité :

$$K_a = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2)}$$

Nous avons symbolisé le cation métallique par M. Parfois il donne lieu à l'équilibre suivant :

$$M + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$$

$$K_m = \frac{(MOH)(H^+)}{(M)}$$

Nous avons fait apparaître un hydrogène mobile dans la représentation du coordinat organique par AH. En effet deux cas sont à considérer :

- le complexe se forme sans libération d'ion H^+
- le complexe se forme avec libération d'ion H^+

Dans chacun de ces deux cas,nous avons envisagé la formation d'un premier complexe,puis la formation d'un complexe de rang supérieur. Enfin,nous avons considéré un cas particulier; la formation d'un complexe de type $M_\alpha A_\beta$ avec $\alpha \neq \beta \neq 1$.

1-2-2 FORMATION D'UN COMPLEXE SANS DEPART D'ION H^+

Le premier complexe se forme suivant l'équilibre :

$$M + AH \rightleftharpoons MAH$$

avec pour constante d'équilibre :

$$Kc_1 = \frac{(MAH)}{(M)(AH)}$$

Deuxième complexe :

$$MAH + AH \rightleftharpoons M(AH)_2$$

avec pour constante d'équilibre :

$$Kc_2 = \frac{(M(AH)_2)}{(MAH)(AH)}$$

$n^{ième}$ complexe :

$$M(AH)_{n-1} + AH \rightleftharpoons M(AH)_n$$

constante d'équilibre :

$$Kc_n = \frac{(M(AH)_n)}{(M(AH)_{n-1})(AH)}$$

Pour un complexe de rang i nous avons :

$$M(AH)_{i-1} + AH \rightleftharpoons M(AH)_i$$

$$Kc_i = \frac{(M(AH)_i)}{(M(AH)_{i-1})(AH)}$$

Deux cas sont à considérer i = 1 ou i > 1.

1-2-2-1 ETUDE DU PREMIER COMPLEXE

i = 1

Cette étude se fait expérimentalement en présence d'excés de métal.

Nous devons considérer les équilibres suivants :

$$AH_2 \rightleftharpoons AH + H^+ \qquad Ka = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2)} \qquad (1)$$

$$M + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+ \qquad Km = \frac{(MOH)(H^+)}{(M)} \qquad (2)$$

$$M + AH \rightleftharpoons MAH \qquad Kc_1 = \frac{(MAH)}{(M)(AH)} \qquad (3)$$

Soit C_M la concentration totale en métal :

$$C_M = (M) + (MOH) + (MAH) \qquad (4)$$

Soit C_A la concentration totale en molécule organique :

$$C_A = (AH_2) + (AH) + (MAH) \qquad (5)$$

En tenant compte des équilibres précédents,il vient :

$$C_A = (AH)\left(1 + \frac{(H^+)}{Ka}\right) + (MAH)$$

$$C_M = (M)\left(1 + \frac{Km}{(H^+)}\right) + (MAH)$$

Posons : $U = 1 + \frac{(H^+)}{Ka}$ (6)

$V = 1 + \frac{Km}{(H^+)}$ (7)

$$C_A = (AH)U + (MAH)$$

$$C_M = (M)\ V + (MAH)$$

On en déduit les valeurs de (AH) et (M)

$$(AH) = \frac{C_A - (MAH)}{U} \qquad (8)$$

$$(M) = \frac{C_M - (MAH)}{V} \qquad (9)$$

L'expression de la densité optique est :

$$D = \varepsilon_{a_1}(AH_2) + \varepsilon_{a_2}(AH) + \varepsilon_{m_1}(M) + \varepsilon_{m_2}(MOH) + \varepsilon_1(MAH) \qquad (10)$$

$$D = \varepsilon_{a_1}(AH)\left(\frac{H^+}{Ka}\right) + \varepsilon_{a_2}(AH) + \varepsilon_{m_1}(M) + \varepsilon_{m_2}(M)\frac{K_m}{(H^+)} + \varepsilon_1(MAH) \qquad (11)$$

L'expression de la densité optique devient :

$$D = (AH)\left(\varepsilon_{a_1}(U-1) + \varepsilon_{a_2}\right) + (M)\left(\varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{m_2}(V-1)\right) + \varepsilon_1(MAH) \qquad (12)$$

Posons

$$\varepsilon_{a_1}(U-1) + \varepsilon_{a_2} = \eta_a \qquad (13)$$

$$\varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{m_2}(V-1) = \eta_m \qquad (14)$$

$$D = (AH)\ \eta_a + (M)\ \eta_m + \varepsilon_1\ (MAH) \qquad (15)$$

En reportant dans l'expression de la densité optique les valeurs de (AH) et (M) tirées des équations (8) et (9), il vient :

$$D = \frac{C_A - (MAH)}{U}\eta_a + \frac{C_M - (MAH)}{V}\eta_m + \varepsilon_1(MAH)$$

$$D = (MAH)\left[\varepsilon_1 - \left(\frac{\eta_a}{U} + \frac{\eta_m}{V}\right)\right] + C_A\frac{\eta_a}{U} + C_M\frac{\eta_m}{V} \qquad (16)$$

Posons

$$\eta = \frac{\eta_a}{U} + \frac{\eta_m}{V} \qquad (17)$$

$$D - \left(C_A\frac{\eta_a}{U} + C_M\frac{\eta_m}{V}\right) = (MAH)(\varepsilon_1 - \eta) \qquad (18)$$

Posons

$$\delta = D - \left(C_A\frac{\eta_a}{U} + C_M\frac{\eta_m}{V}\right) \qquad (19)$$

On obtient alors :

$$(MAH) = \frac{\delta}{\varepsilon_1 - \eta} \qquad (20)$$

D'après les équations (8),(9) et (20),il vient en remplaçant les valeurs de (AH),(M) et (MAH) dans l'expression de la constante d'équilibre (1) :

$$Kc_1 = \frac{\delta/(\varepsilon_1 - \eta)}{\left(\frac{C_M - \delta/\varepsilon_1 - \eta}{V}\right)\left(\frac{C_A - \delta/\varepsilon_1 - \eta}{U}\right)}$$

$$Kc_1 = \frac{\delta\ U\ V\ (\varepsilon_1-\eta)}{\left(C_M(\varepsilon_1-\eta)-\delta\right)\left(C_A(\varepsilon_1-\eta)-\delta\right)} \qquad (21)$$

Posons $U\ V = \sigma$ (22)

$$Kc_1 = \frac{\delta\ \sigma\ (\varepsilon_1-\eta)}{\left(C_M(\varepsilon_1-\eta)-\delta\right)\left(C_A(\varepsilon_1-\eta)-\delta\right)} \qquad (23)$$

Soit en opérant à 2 pH

$$\frac{\delta_1\sigma_1(\varepsilon_1-\eta_1)}{\left(C_M(\varepsilon_1-\eta_1)-\delta_1\right)\left(C_A(\varepsilon_1-\eta_1)-\delta_1\right)} = \frac{\delta_2\sigma_2(\varepsilon_1-\eta_2)}{\left(C_M(\varepsilon_1-\eta_2)-\delta_2\right)\left(C_A(\varepsilon_1-\eta_2)-\delta_2\right)} \qquad (24)$$

Avec

$$\eta_1 = \frac{\eta_{a1}}{U_1} + \frac{\eta_{m1}}{V_1} \qquad \eta_{a1} = \varepsilon_{a1}(U_1-1) + \varepsilon_{a2}$$

$$\eta_{m1} = \varepsilon_{m1} + \varepsilon_{m2}(V_1-1)$$

$$\eta_2 = \frac{\eta_{a2}}{U_2} - \frac{\eta_{m2}}{V_2} \qquad \eta_{a2} = \varepsilon_{a1}(U_2-1) + \varepsilon_{a2}$$

$$\eta_{m2} = \varepsilon_{m1} + \varepsilon_{m2}(V_2-1)$$

$$\delta_1 = D_1 - \left(C_A \frac{\eta_{a1}}{U_1} + C_M \frac{\eta_{m1}}{V_1}\right)$$

$$\delta_2 = D_2 - \left(C_A \frac{\eta_{a2}}{U_2} + C_M \frac{\eta_{m2}}{V_2}\right)$$

On tire de l'équation (24) la valeur de ε_1, ce qui permet ensuite de calculer la constante d'équilibre.

Si à la suite des calculs précédents, les couples de mesures conduisent à des valeurs de coefficient d'absorption moléculaire, et partant, de la constante de stabilité, qui diffèrent selon les pH choisis, on conclut que l'hypothèse précédente de formation d'un premier complexe sans départ de proton est à rejeter. Il convient alors de faire une autre hypothèse à savoir formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+ par exemple .

CAS PARTICULIERS

- la molécule organique n'absorbe pas.

Ceci se produit le plus souvent dans le visible.

$$\varepsilon_{a_1} = \varepsilon_{a_2} = 0$$

$$\eta_a = 0 \qquad \eta = \frac{\eta_m}{V} \qquad \delta = D - C_M \frac{\eta_m}{V}$$

- le métal n'absorbe pas .

Ceci se produit le plus souvent dans l'ultra-violet.

$$\varepsilon_{m_1} = \varepsilon_{m_2} = 0$$

$$\eta_m = 0 \qquad \eta = \frac{\eta_a}{U} \qquad \delta = D - C_A \frac{\eta_a}{U}$$

Seul le complexe absorbe .

$$\varepsilon_{m_1} = \varepsilon_{m_2} = \varepsilon_{a_1} = \varepsilon_{a_2} = 0 \qquad \eta = 0$$

$$D = \delta$$

$$Kc_1 = \frac{D \sigma \varepsilon}{(C_M \varepsilon - D)(C_A \varepsilon - D)}$$

1-2-2-2 ETUDE DES COMPLEXES DE RANG SUPERIEUR

$i > 1$

Cette étude se fait expérimentalement en présence d'excés de molécule organique.

Le complexe étudié étant en équilibre avec celui qui le précède,ceci implique que le cation soit complexé en quasi totalité;on peut admettre que :

$$(M) = (MOH) = 0$$

Nous avons à considérer les équilibres suivants :

$$AH_2 \rightleftharpoons AH + H^+ \qquad Ka = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2)} \qquad (1)$$

$$M(AH)_{i-1} + AH \rightleftharpoons M(AH)_i \qquad K_{ci} = \frac{(M(AH)_i)}{(M(AH)_{i-1})(AH)} \qquad (25)$$

$$C_M = \left(M(AH)_{i-1}\right) + \left(M(AH)_i\right) \qquad (26)$$

$$C_A = \left(AH_2\right) + \left(AH\right) + (i-1)\left(M(AH)_{i-1}\right) + i\left(M(AH)_i\right) \qquad (27)$$

$$C_A = \left(AH\right)\left(1 + \frac{(H^+)}{Ka}\right) + (i-1)\,C_M + \left(M(AH)_i\right)$$

$$C_A = \left(AH\right)U + (i-1)\,C_M + \left(M(AH)_i\right) \qquad (28)$$

Ceci en posant comme précédemment (voir équation (6))

$$U = 1 + \frac{(H^+)}{Ka}$$

On en déduit

$$\left(M(AH)_{i-1}\right) = C_M - \left(M(AH)_i\right) \qquad (29)$$

$$\left(AH\right) = \frac{C_A - \left[(i-1)C_M + \left(M(AH)_i\right)\right.}{U} \qquad (30)$$

L'expression de la densité optique est :

$$D = \varepsilon_{a_1}\left(AH_2\right) + \varepsilon_{a_2}\left(AH\right) + \varepsilon_{i-1}\left(M(AH)_{i-1}\right) + \varepsilon_i\left(M(AH)_i\right) \qquad (31)$$

$$D = \varepsilon_{a_1}\left(AH\right)\left(\frac{H^+}{Ka}\right) + \varepsilon_{a_2}\left(AH\right) + \varepsilon_{i-1}\left(M(AH)_{i-1}\right) + \varepsilon_i\left(M(AH)_i\right)$$

$$D = \left(AH\right)\left(\varepsilon_{a_1}(U-1) + \varepsilon_{a_2}\right) + \varepsilon_{i-1}\left(M(AH)_{i-1}\right) + \varepsilon_i\left(M(AH)_i\right) \qquad (32)$$

Posons comme nous l'avons déjà fait (13)

$$\eta_a = \varepsilon_{a_1}(U-1) + \varepsilon_{a_2}$$

$$D = \left(AH\right)\eta_a + \varepsilon_{i-1}\left(M(AH)_{i-1}\right) + \varepsilon_i\left(M(AH)_i\right) \qquad (33)$$

Soit en remplaçant (AH) et $(M(AH)_{i-1})$ par leur valeur tirée des équations (29) et (30)

$$D = \frac{C_A - \left[(i-1)C_M + \left(M(AH)_i\right)\right)}{U}\eta_a + \varepsilon_{i-1}\left(C_M - \left(M(AH)_i\right)\right) + \varepsilon_i\left(M(AH)_i\right)$$

$$D = \left(M(AH)_i\right)\left(\varepsilon_i - \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{\eta_a}{U}\right)\right) + C_M\left(\varepsilon_{i-1} - \frac{(i-1)\eta_a}{U}\right) + C_A\frac{\eta_a}{U} \qquad (34)$$

Posons

$$D - \left(C_M\left(\varepsilon_{i-1} - (i-1)\frac{\eta_a}{U}\right) + C_A\frac{\eta_a}{U}\right) = \delta \qquad (35)$$

On a alors :

$$\left(M(AH)_i\right) = \frac{\delta}{\varepsilon_i - \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{\eta_a}{U}\right)} \qquad (36)$$

En portant alors les valeurs de $(M(AH)_{i-1})$, (AH) et $(M(AH)_i)$ tirées des équations (29), (30) et (36) dans l'expression de la constante d'équilibre (25) on a :

$$Kc_i \Rightarrow \frac{{}^{\delta}/_{\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_a}{U})}}{\left(C_M-{}^{\delta}/_{\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_a}{U})}\right)\left(\frac{C_A-(i-1)C_M-{}^{\delta}/_{\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_a}{U})}}{U}\right)}$$

Soit

$$Kc_i = \frac{\delta\, U\,(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_a}{U}))}{\left(C_M(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_a}{U}))-\delta\right)\left(\left(C_A-(i-1)C_M\right)(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_a}{U}))-\delta\right)} \quad (37)$$

Soit en couplant2 pH

$$\frac{\delta_1 U_1\left(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_{a1}}{U_1})\right)}{\left(C_M(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_{a1}}{U_1}))-\delta_1\right)\left(\left(C_A-(i-1)C_M\right)(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_{a1}}{U_1}))-\delta_1\right)} =$$

$$\frac{\delta_2\, U_2\left(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_{a2}}{U_2})\right)}{\left(C_M(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_{a2}}{U_2}))-\delta_2\right)\left(\left(C_A-(i-1)C_M\right)(\varepsilon_i-(\varepsilon_{i-1}+\frac{\eta_{a2}}{U_2}))-\delta_2\right)} \quad (38$$

Avec

$$\eta_{a1} = \varepsilon_{a1}(U_1-1) + \varepsilon_{a2}$$

$$\eta_{a2} = \varepsilon_{a1}(U_2-1) + \varepsilon_{a2}$$

$$\delta_1 = D_1 - \left(C_M(\varepsilon_{i-1} - (i-1)\frac{\eta_{a1}}{U_1}) + C_A \frac{\eta_{a1}}{U_1} \right)$$

$$\delta_2 = D_2 - \left(C_M(\varepsilon_{i-1} - (i-1)\frac{\eta_{a2}}{U_2}) + C_A \frac{\eta_{a2}}{U_2} \right)$$

On déduit de cette équation la valeur de ε_i . Connaissant ε_i, on peut alors calculer la constante d'équilibre.

Pour mener à bien le calcul précédent,il convient de faire une hypothèse sur la valeur de i et de rechercher le coefficient d'absorption moléculaire. L'hypothèse n'est à retenir que dans le cas où nous trouvons une valeur de ε_i indépendante du couple de mesures choisi, c'est-à-dire du pH. Une fois déterminé ε_i,on détermine la constante de stabilité qui elle aussi doit être indépendante du pH. Si quelle que soit la valeur de i,les calculs n'aboutissent pas, nous ne nous trouvons pas en présence d'un complexe sans départ de proton de ce type. Il faut alors rechercher un complexe avec départ de proton,ou un complexe du type $M_\alpha A_\beta$.

Remarque.

i = 1

Dans le cas où i = 1, il convient d'assimiler le complexe de rang i-1 au cation lui-même,cela conduit à remplacer ε_{i-1} dans (37) par $\eta_{m/V}$; et implique de remplacer U par le facteur UV = σ.

L'expression de la constante d'équilibre devient alors :

$$Kc_1 = \frac{\delta\sigma\ (\varepsilon_1 - (\frac{\eta_m}{V} + \frac{\eta_a}{U}))}{\left(C_M(\varepsilon_1 - (\frac{\eta_m}{V} + \frac{\eta_a}{U})) - \delta \right)\left(C_A(\varepsilon_1 - (\frac{\eta_m}{V} + \frac{\eta_a}{U})) - \delta \right)}$$

$$\eta_m = \varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{m_2}(V-1) \qquad (14)$$

Or nous avions posé :

$$\frac{\eta_m}{V} + \frac{\eta_a}{U} = \eta \qquad (17)$$

On trouve alors pour Kc_1 une expression qui correspond à celle que nous avons déjà donnée (23) dans le cas ou i=1 :

$$Kc_1 = \frac{\delta\sigma(\varepsilon_1-\eta)}{\left[C_M(\varepsilon_1-\eta)-\delta\right]\left[C_A(\varepsilon_1-\eta)-\delta\right]}$$

CAS PARTICULIER

Seul le complexe absorbe

$$\varepsilon_{a_1} = \varepsilon_{a_2} = 0 \qquad \eta_a = 0$$

$$\delta = D - C_M\,\varepsilon_{i-1}$$

$$Kc_i = \frac{\delta\ U\ (\varepsilon_i-\varepsilon_{i-1})}{\left[C_M(\varepsilon_i-\varepsilon_{i-1})-\delta\right]\left[\left[C_A-(i-1)C_M\right](\varepsilon_i-\varepsilon_{i-1})-\delta\right]}$$

1-2-3 FORMATION D'UN COMPLEXE AVEC DEPART D'ION H^+

Le premier complexe se forme suivant l'équilibre :

$$M + AH \rightleftharpoons MA + H^+$$

$$Kc_1 = \frac{(MA)(H^+)}{(M)\ (AH)}$$

Deuxième complexe :

$$MA + AH \rightleftharpoons MA_2 + H^+$$

$$Kc_2 = \frac{(MA_2)(H^+)}{(MA)(AH)}$$

Nième complexe

$$MA_{n-1} + AH \rightleftharpoons MA_n + H^+$$

$$Kc_n = \frac{(MA_n)(H^+)}{(MA_{n-1})(AH)}$$

Pour un complexe de rang i nous avons :

$$MA_{i-1} + AH \rightleftharpoons MA_i + H^+$$

$$Kc_i = \frac{(MA_i)(H^+)}{(MA_{i-1})(AH)}$$

Ici encore 2 cas sont à considérer i = 1 et i > 1

1-2-3-1 ETUDE DU PREMIER COMPLEXE

i = 1

Nous avons à considérer les équilibres suivants :

$$AH_2 \rightleftharpoons AH + H^+ \qquad K_a = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2)} \qquad (1)$$

$$M + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+, \; K_m = \frac{(MOH)(H^+)}{(M)} \qquad (2)$$

$$M + AH \rightleftharpoons MA + H^+ \qquad Kc_1 = \frac{(MA)(H^+)}{(M)(AH)} \qquad (39)$$

L'expression de la constante d'équilibre diffère du cas où il n'y a pas de départ d'ion H^+, par la présence de la concentration en ion H^+ qui apparaît au numérateur.

L'expression de la densité optique par contre n'est pas modifiée (équation 18).

$$D - \left(C_A \frac{\eta_a}{U} + C_M \frac{\eta_m}{V}\right) = (MA)(\varepsilon_1 - \eta)$$

Soit $$\delta = (MA)(\varepsilon_1 - \eta)$$

Comme précédemment on obtient :

$$Kc_1 = \frac{\delta\ U\ V\ (H^+)(\varepsilon_1 - \eta)}{\left(C_M(\varepsilon_1 - \eta) - \delta\right)\left(C_A(\varepsilon_1 - \eta) - \delta\right)} \qquad (40)$$

Posons $U\ V\ (H^+) = \sum$ (41)

$$Kc_1 = \frac{\delta \sum (\varepsilon_1 - \eta)}{\left(C_M(\varepsilon_1 - \eta) - \delta\right)\left(C_A(\varepsilon_1 - \eta) - \delta\right)} \qquad (42)$$

1-2-3-2 ETUDE DES COMPLEXES DE RANG SUPERIEUR

$i > 1$

Tout le métal étant complexé, nous avons à considérer les équilibres suivants

$$AH_2 \rightleftharpoons AH + H^+ \qquad Ka = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2)} \qquad (1)$$

$$MA_{i-1} + AH \rightleftharpoons MA_i + H^+ \qquad Kc_i = \frac{(MA_i)(H^+)}{(MA_{i-1})(AH)} \qquad (43)$$

Le calcul est rigoureusement le même que lorsqu'il n'y a pas de départ d'ion H^+, à ceci près que la valeur de la constante d'équilibre diffère par la valeur de la concentration en ion H^+ au numérateur.

$$Kc_i = \frac{\delta\, U(H^+)\left(\varepsilon_i - \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{\eta_a}{U}\right)\right)}{\left(C_M\left(\varepsilon_i - \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{\eta_a}{U}\right)\right) - \delta\right)\left(\left(C_A(i-1)C_M\right)\left(\varepsilon_i - \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{\eta_a}{U}\right)\right) - \delta\right)} \qquad (44)$$

Posons $U(H^+) = \sum' \qquad (45)$

$$Kc_i = \frac{\delta \sum' \left(\varepsilon_i - \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{\eta_a}{U}\right)\right)}{\left(C_M\left(\varepsilon_i - \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{\eta_a}{U}\right)\right) - \delta\right)\left(\left(C_A - (i-1)C_M\right)\left(\varepsilon_i - \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{\eta_a}{U}\right)\right) - \delta\right)} \qquad (46)$$

Si à la suite de tous les calculs précédents, nous n'aboutissons pas pour les complexes de rang supérieur, quelle que soit la valeur de i, à un coefficient d'absorption moléculaire et à une constante d'équilibre indépendantes du pH, c'est que les hypothèses précédentes sont à rejeter. Il faut passer à un complexe de type $M_\alpha A_\beta$.

1-2-4 CAS PARTICULIER. ETUDE D'UN COMPLEXE DE TYPE $M_\alpha A_\beta$

1-2-4-1 FORMATION D'UN COMPLEXE SANS DEPART D'ION H^+

Ce type de complexe existant en équilibre avec le premier complexe, se forme suivant l'équilibre :

$$\alpha\, MAH + \alpha' AH \rightleftharpoons M_\alpha (AH)_{\alpha+\alpha'}$$

$$Kc = \frac{(M_\alpha (AH)_\beta)}{(MAH)(AH)} \qquad (47)$$

Ceci en posant

$$\alpha + \alpha' = \beta \qquad (48)$$

Les équilibres à considérer sont donc :

$$AH_2 \rightleftharpoons AH + H^+ \qquad Ka = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2)} \qquad (1)$$

$$\alpha\ MAH + \alpha'AH \rightleftharpoons M_\alpha (AH)_\beta$$

Soit C_M la concentration totale en métal :

$$C_M = (MAH) + \alpha(M_\alpha (AH)_\beta) \qquad (49)$$

Soit C_A la concentration totale en coordinat organique :

$$C_A = (AH_2) + (AH) + (MAH) + \beta(M_\alpha (AH)_\beta) \qquad (50)$$

$$C_A = (AH)\left(1 + \frac{(H^+)}{Ka}\right) + C_M + (\beta - \alpha)(M_\alpha (AH)_\beta) \qquad (51)$$

Posons $U = 1 + \frac{(H^+)}{Ka}$ (6), de plus $\beta - \alpha = \alpha'$

$$C_A = (AH)\ U + C_M + \alpha'\ (M_\alpha (AH)_\beta) \qquad (52)$$

$$C_M = (MAH) + \alpha\ (M_\alpha (AH)_\beta) \qquad (53)$$

On en déduit les valeurs de (AH) et de (MAH)

$$(AH) = \frac{C_A - \left(C_M + \alpha'(M_\alpha (AH)_\beta)\right)}{U} \qquad (54)$$

$$(MAH) = C_M - a\left[M_\alpha(AH)_\beta\right] \qquad (55)$$

La densité optique s'écrit :

$$D = \varepsilon_{a1}(AH_2) + \varepsilon_{a2}(AH) + \varepsilon_1(MAH) + \varepsilon\left[M_\alpha(AH)_\beta\right]$$

$$D = (AH)\left[\varepsilon_{a1}\frac{(H^+)}{Ka} + \varepsilon_{a2}\right] + \varepsilon_1(MAH) + \varepsilon\left[M_\alpha(AH)_\beta\right] \qquad (56)$$

$$D = (AH)\left[\varepsilon_{a1}(U-1) + \varepsilon_{a2}\right] + \varepsilon_1(MAH) + \varepsilon\left[M_\alpha(AH)_\beta\right] \qquad (57)$$

Posons $\eta_a = \varepsilon_{a1}(U-1) + \varepsilon_{a2}$ (13)

$$D = (AH)\,\eta_a + \varepsilon_1(MAH) + \varepsilon\left[M_\alpha(AH)_\beta\right] \qquad (58)$$

En remplaçant (AH) et (MAH) d'après leur valeur déduite des équations (54) et (55) nous avons :

$$D = \frac{C_A - \left[C_M + \alpha'\left(M_\alpha(AH)_\beta\right)\right]}{U}\eta_a + \varepsilon_1\left[C_M - \alpha\left(M_\alpha(AH)_\beta\right)\right] + \varepsilon\left(M_\alpha(AH)_\beta\right) \qquad (59)$$

$$D = \left(M_\alpha(AH)_\beta\right)\left(\varepsilon - (\alpha\varepsilon_1 + \alpha'\frac{\eta_a}{U})\right) + C_M(\varepsilon_1 - \frac{\eta_a}{U}) + C_A\frac{\eta_a}{U} \qquad (60)$$

Posons $$\delta = D - \left[C_M(\varepsilon_1 - \frac{\eta_a}{U}) + C_A\frac{\eta_a}{U}\right] \qquad (61)$$

Il vient

$$\left(M_{\alpha}(AH)_{\beta}\right) = \frac{\delta}{\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U})} \qquad (62)$$

En portant alors les valeurs de (AH), (MAH) et de $\left(M_{\alpha}(AH)_{\beta}\right)$ tirées des équations (54), (55) et (62), dans l'expression de la constante d'équilibre, on a :

$$K_c = \frac{\delta/\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U})}{\left(C_M-\alpha\frac{\delta}{\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U})}\right)^{\alpha}\left(\frac{C_A-(C_M+\alpha'\frac{\delta}{\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U})})}{U}\right)^{\alpha'}}, \qquad (63)$$

$$K_c = \frac{\frac{\delta\ (\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U}))^{\alpha+\alpha'}\ U^{\alpha'}}{\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U})}}{\left(C_M(\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U}))-\alpha\delta\right)^{\alpha}\left((C_A-C_M)(\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U}))-\alpha'\delta\right)^{\alpha}}, \qquad (64)$$

$$K_c = \frac{\delta\ (\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U}))^{\beta-1}\ U^{\alpha'}}{\left(C_M(\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U}))-\alpha\delta\right)^{\alpha}\left((C_A-C_M)(\varepsilon-(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_a}{U}))-\alpha'\delta\right)^{\alpha}}, \qquad (65)$$

Soit en opérant à deux pH différents :

$$\frac{\delta_1\left(\varepsilon-\left(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_{a1}}{U_1}\right)\right)^{\beta-1}U_1^{\alpha'}}{\left\{C_M\left(\varepsilon-\left(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_{a1}}{U_1}\right)\right)-\alpha\delta_1\right\}^{\alpha}\left\{(C_A-C_M)\left(\varepsilon-\left(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_{a1}}{U_1}\right)\right)-\alpha'\delta_1\right\}^{\alpha'}} =$$

$$\frac{\delta_2\left(\varepsilon-\left(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_{a2}}{U_2}\right)\right)^{\beta-1}U_2^{\alpha'}}{\left\{C_M\left(\varepsilon-\left(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_{a2}}{U_2}\right)\right)-\alpha\delta_2\right\}^{\alpha}\left\{(C_A-C_M)\left(\varepsilon-\left(\alpha\varepsilon_1+\alpha'\frac{\eta_{a2}}{U_2}\right)\right)-\alpha'\delta_2\right\}^{\alpha'}}, \quad (66)$$

$$\eta_{a_1} = \varepsilon_{a_1}(U_1+1)+\varepsilon_{a2}$$

$$\eta_{a2} = \varepsilon_{a1}(U_2-1)+\varepsilon_{a2}$$

$$\delta_1 = D_1 - \left(C_M\left(\varepsilon_1 - \frac{\eta_{a1}}{U_1}\right) + C_A\frac{\eta_{a1}}{U_1}\right)$$

$$\delta_2 = D_2 - \left(C_M\left(\varepsilon_1 - \frac{\eta_{a2}}{U_2}\right) + C_A\frac{\eta_{a2}}{U_2}\right)$$

On en déduit la valeur de ε qu'il suffit de reporter dans l'expression de la constante d'équilibre pour la calculer.

Pour mener à bien le calcul précédent, il faut faire une hypothèse sur la valeur de α et α'. L'hypothèse est à retenir, lorsque ε et K_C ne dépendent pas du pH .

Si tel n'est pas le cas, il faut faire d'autres hypothèses sur les valeurs de α et α'. Si ces calculs échouent, il est possible que le complexe se forme avec départ de proton, auquel cas il faut suivre le même mode de calcul mais avec cette fois-ci départ d'un ion H^+.

Remarque

En faisant $\alpha = 1$ $\beta = 2$, d'où $\alpha' = 1$

$$K_C = \frac{\delta U\left(\varepsilon-\left(\varepsilon_1+\frac{n_a}{U}\right)\right)}{\left[C_M\left(\varepsilon-\left(\varepsilon_1+\frac{n_a}{U}\right)\right)-\delta\right]\left[(C_A-C_M)\left(\varepsilon-\left(\varepsilon_1+\frac{n_a}{U}\right)\right)-\delta\right]}$$

On trouve une expression de la constante d'équilibre qui tombe dans le cas général (avec i = 2).

1-2-4-2 FORMATION D'UN COMPLEXE AVEC DEPART D'ION H^+

Les équilibres à considérer sont les suivants :

$$AH_2 \rightleftharpoons AH + H^+$$

$$\alpha\ MAH + \alpha'\ AH \rightleftharpoons M_\alpha A_\beta + \alpha'\ H^+$$

$$K_C = \frac{(M_\alpha A_\beta)(H^+)^{\alpha'}}{(MAH)^\alpha (AH)^{\alpha'}}$$

Par rapport au cas précédent, seule la valeur de la constante d'équilibre change, ceci à cause de la valeur de la concentration en ion H^+ à la puissance α' qui apparaît au numérateur.

Il vient alors :

$$K_C = \frac{\delta^{\beta-1} U^{\alpha'} (H^+)^{\alpha'}}{\left(C_M \eta - \alpha\delta\right)^{\alpha} \left((C_A - C_M)\eta - \alpha'\delta\right)^{\alpha'}} \qquad (67)$$

Posons

$$U(H^+) = \sum' \qquad (45)$$

$$K_C = \frac{\delta\left(\varepsilon - (\alpha\varepsilon_1 + \alpha' \frac{\eta a}{U})\right)^{\beta-1} \sum'^{\alpha'}}{\left(C_M(\varepsilon - (\alpha\varepsilon_1 + \alpha' \frac{\eta a}{U})) - \alpha\delta\right)^{\alpha} \left((C_A - C_M)(\varepsilon - (\alpha\varepsilon_1 + \alpha' \frac{\eta a}{U})) - \alpha'\delta\right)^{\alpha'}}, \qquad (68)$$

Les calculs précédents peuvent évidemment être effectués sur ordinateur. Un ordinogramme a été établi dans le cas où la valeur de η ne dépend pas du pH; il figure en annexe.

2- DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

2-1 CHAPITRE PREMIER

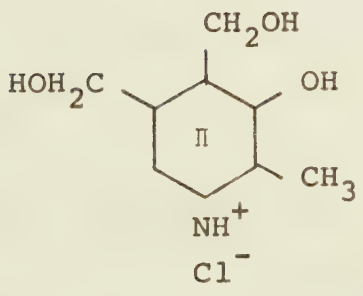
DETERMINATION PRELIMINAIRE

DES CONSTANTES D'ACIDITE

Pour rechercher les constantes d'acidité des différents coordinats organiques envisagés,nous avons procédé par spectrophotométrie,en utilisant les méthodes traditionnelles de calcul (8).
Ces calculs ont été effectués chaque fois à deux longueurs d'onde différentes,afin de confirmer les résultats obtenus.

Enfin nous avons comparé les spectres d'absorptions respectifs de chacune de ces molécules,ainsi que les valeurs des pKa obtenus.

2-1-1 DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE LA PYRIDOXINE.



La pyridoxine existe sous forme de monochlorhydrate.(fig. ci-contre).
L'ion AH_2^+ correspondant est un diacide qui donne lieu aux deux équilibres suivants :

$$AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$$

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Ces deux équilibres sont définis par les constantes d'acidité :

$$K_{a1} = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2^+)}$$

$$K_{a2} = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)}$$

2-1-1-1 MODE OPERATOIRE

Appareils utilisés :

- pH mètre à électrode de verre QUERET (étalonné à l'aide de tampon FIXANAL)
- Spectrophotomètre enregistreur OPTICA

Solutions de base

Chlorhydrate de Pyridoxine ..... 2.10^{-2}M
HCl R.P ..... N
NaOH R.P ..... N

Le mélange de ces solutions dans les proportions indiquées comme suit, conduit à 3 solutions S_1, S_2 et S_3.

Solution	S_1	S_2	S_3
Vit. B_6 2.10^{-2}M	2 ml	2 ml	2 ml
HCl N	q.s. 500 ml	125 ml	0
NaOH N	0	0	125 ml
Eau Distillée bouillie	0	q.s.500ml	q.s.500ml

Le spectre d'absorption de l'ion AH_2^+ s'obtient à partir de la solution S_1 très acide. En mélangeant S_2 et S_3 en proportions diverses, on peut faire varier le pH, tout en conservant une concentration de 0,8 10^{-4}M en vitamine B_6, et une force ionique de 0,25.
Les densités optiques sont mesurées sous 1 cm d'épaisseur à 20°C ± 1 .

2-1-1-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les courbes D = f(λ) à différents pH et D=f(pH) permettent de mettre en évidence deux équilibres caractérisés par deux séries de points isosbestiques. (figures 1).

1er équilibre λ = 267 nm
305 nm

2éme équilibre λ = 230 nm
255 nm
280 nm
316 nm

Le spectre de la forme AH_2^+ est donné par la courbe pH = 1.

La courbe correspondant à pH = 7 passe par tous les points isosbestiques; elle est donc caractéristique de la forme ampholyte AH de la Pyridoxine.

Le spectre de la forme A^- peut être assimilé à la courbe pH = 12

Etude du premier équilibre

Les mesures de la densité optique à λ = 249 nm et à λ = 294 nm, à différents pH, permettent le calcul de la constante d'équilibre.

On détermine d'abord les coefficients d'absorption moléculaire de la forme acide ε_1 et de la forme ampholyte ε_2.

	λ = 249 nm	λ = 294 nm
Forme acide AH_2^+	ε_1 = 690 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	9000 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Forme ampholyte AH	ε_2=3750 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	2120 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
$pKa_1 = 4,74 \pm 0,03$		

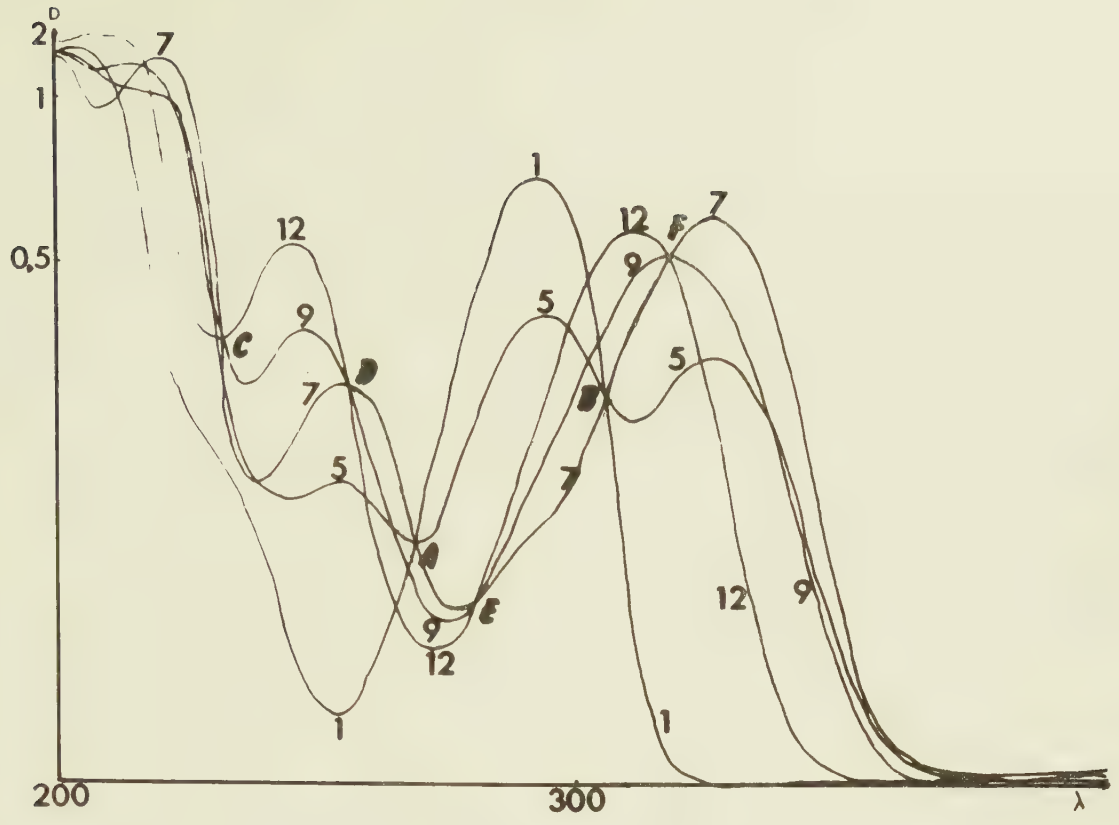
Etude du deuxième équilibre

L'étude faite à λ = 249 et à λ = 310 nm a donné les résultats suivants :

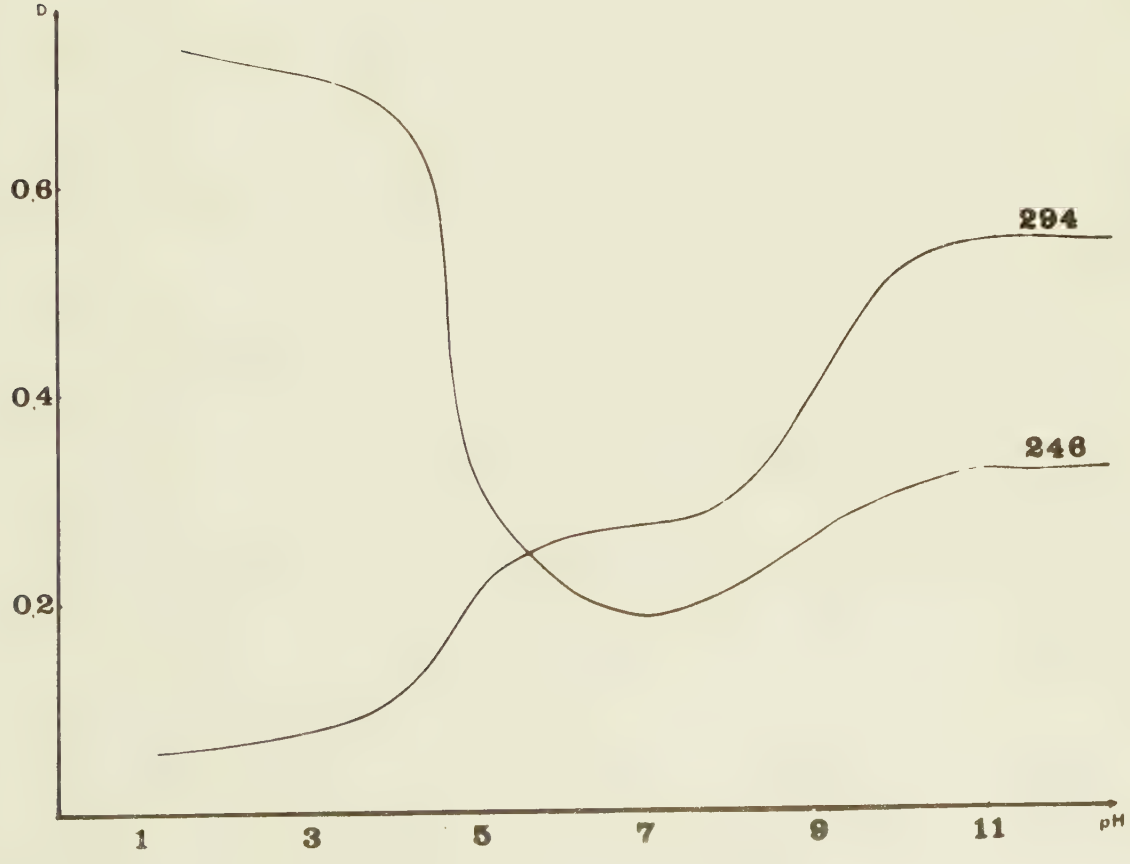
	λ = 249 nm	λ = 310 nm
Forme ampholyte AH	ε_2 =3750 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	5000 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Forme basique A^-	ε_3 =6500 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	7250 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
$pKa_2 = 8,98 \pm 0,12$		

On vérifie que le pH de la forme ampholyte $= \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = 6,8$.

Compte tenu du fait que la variation de pH modifie faiblement le spectre d'absorption lorsque l'ampholyte est prédominant ($6 < pH < 8$) on peut admettre que la courbe correspondant à pH = 7 caractérise bien l'ampholyte comme nous l'avons dit précédemment.



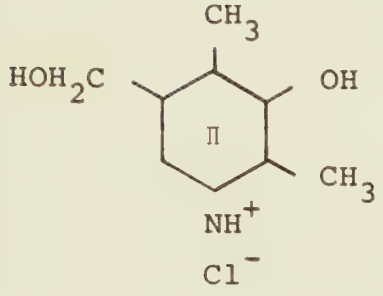
D = f(λ) à différents pH.



D = f (pH) pour λ = 246 et λ = 294 nm.

Fig.1. Etude acide base de la Pyridoxine

2-1-2 DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE LA DESOXY-4 PYRIDOXINE



La désoxy-4 Pyridoxine existe sous forme de monochlorhydrate. Soit AH_2^+ la représentation de l'ion correspondant. Tout comme la vitamine B_6 il donne lieu aux deux équilibres suivants:

$$AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$$

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Chacun de ces deux équilibres est caractérisé par une constante d'acidité:

$$Ka_1 = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2^+)}$$

$$Ka_2 = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)}$$

2-1-2-1 MODE OPERATOIRE

Il est analogue à celui adopté pour la Pyridoxine.

On prépare les solutions suivantes :

Solution	S_1	S_2	S_3
Désoxy-4 Pyridoxine $2\ 10^{-2}$M	3 ml	3 ml	3 ml
HCl N	q.s.500	125 ml	0
NaOH N	0	0	125 ml
Eau distillée bouillie	0	q.s.500	q.s.500 ml

Le spectre de l'ion AH_2^+ s'obtient à partir de la solution S_1 très acide. En mélangeant S_2 et S_3 en proportions diverses, on fait varier le pH, tout en conservant une concentration constante de 1,2 10^{-4} M en Désoxy-4 Pyridoxine.

2-1-2-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les courbes D = f(λ) à différents pH et D = f (pH)(figures 2) permettent de mettre en évidence les deux équilibres caractérisés par deux séries de points isosbestiques :

1er équilibre	λ	=	264 nm
			296 nm
2éme équilibre	λ	=	228 nm
			255 nm
			306 nm

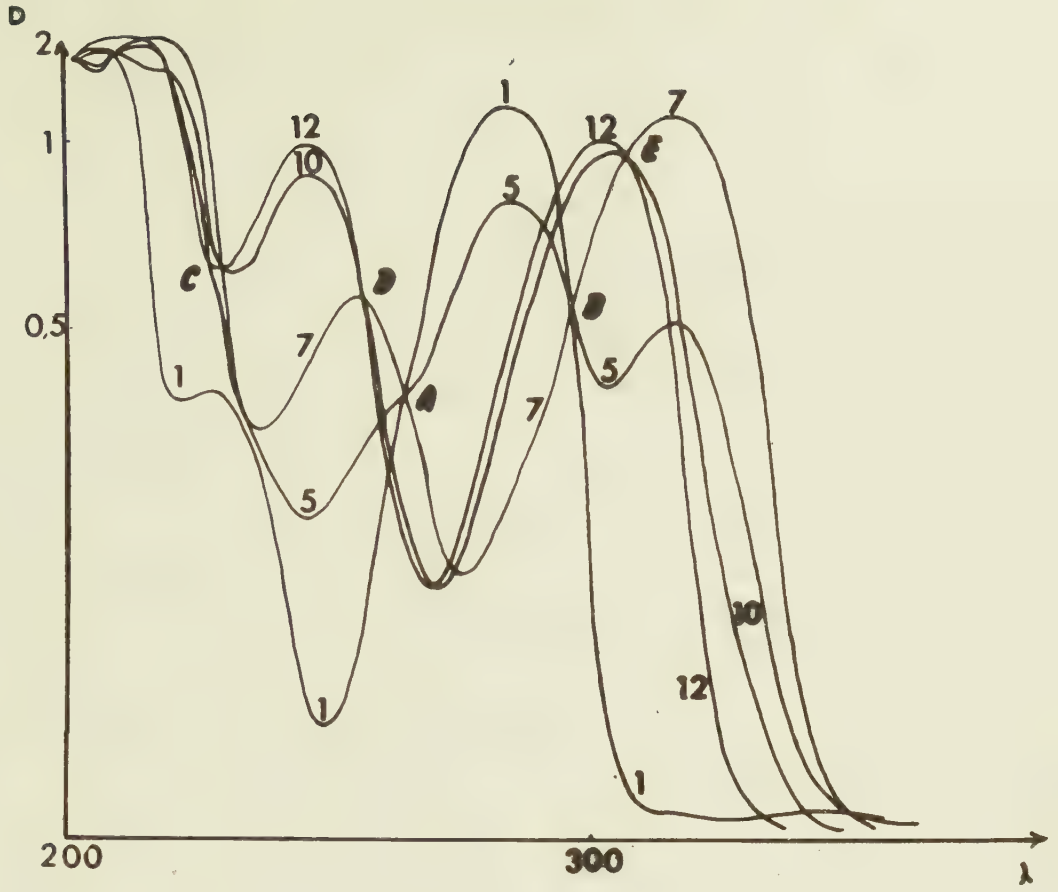
Le spectre de la forme AH_2^+ est donné par la courbe pH = 1 .

La courbe correspondante à pH = 7 passe par tous les points isosbestiques. Elle appartient donc aux deux équilibres et caractérise la forme ampholyte AH.

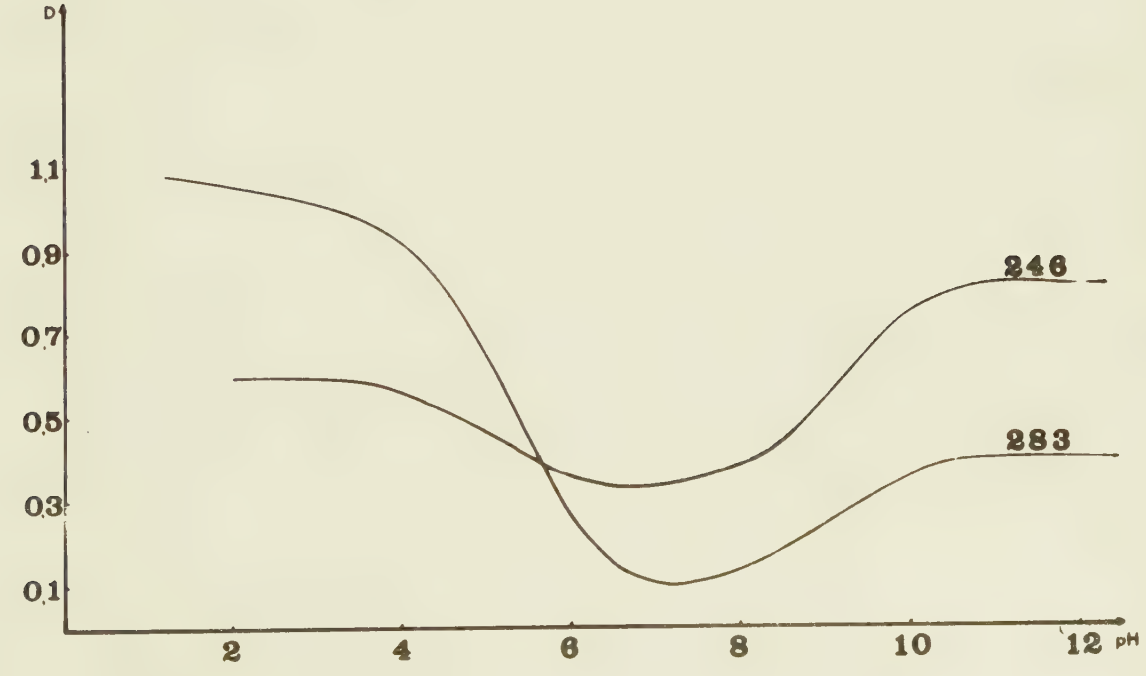
Le spectre de la forme A^- peut être assimilé à la courbe pH = 12.

Etude du premier équilibre

L'étude faite à λ = 250 et λ = 283 nm a donné les résultats suivants :



D = f(λ) à différents pH



D = f(pH) pour λ = 246 et λ = 283 nm.

Fig.2. Etude acide base de la Désoxy-4 Pyridoxine

	λ = 250 nm	λ = 283 nm
Forme acide AH_2^+	ε_1 = 375 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	8330 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Forme ampholyte AH	ε_2 =3670 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	1830 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
	$pKa_1 = 5,16 \pm 0,04$	

Etude du deuxième équilibre

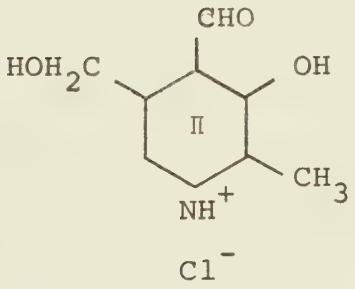
Cette étude a été faite aux mêmes longueurs d'onde que précédemment.

	λ = 250 nm	λ = 283 nm
Forme ampholyte AH	ε_2 = 3670 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	1830 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Forme basique A^-	ε_3 = 6330 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	3420 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
	$pKa_2 = 9,51 \pm 0,04$	

On vérifie que le pH de la forme ampholyte est égal à $\frac{1}{2}(pKa_1+pKa_2)$ = 7,3.

La remarque faite pour la pyridoxine est valable aussi dans ce cas. On peut admettre que la courbe correspondant à pH = 7 caractérise bien l'ampholyte.

2-1-3 DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DU PYRIDOXAL



Le pyridoxal existe sous forme de monochlorhydrate.
Soit AH_2^+ la représentation de l'ion correspondant. Il donne lieu à trois équilibres acide-base que l'on peut schématiser comme suit :

$$AH_3^+ \rightleftharpoons AH_2 + H^+$$

$$AH_2 \rightleftharpoons AH^- + H^+$$

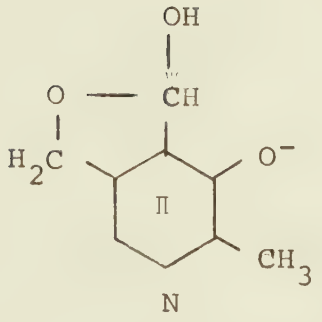
$$AH^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$$

Chacun de ces trois équilibres est caractérisé par une constante.

$$Ka_1 = \frac{(AH_2)(H^+)}{(AH_3^+)} \qquad Ka_2 = \frac{(AH^-)(H^+)}{(AH_2)}$$

$$Ka_3 = \frac{(A^{2-})(H^+)}{(AH^-)}$$

Le troisième équilibre peut s'expliquer par la fonction aldéhydique, laquelle conduit à la forme hémiacétal suivante : (26)



Les solutions de Pyridoxal deviennent jaunes pour pH > 7. Cette coloration disparait lorsque le pH devient alcalin. (vers pH = 13).

2-1-3-1 MODE OPERATOIRE

On prépare les solutions suivantes :

Solution	S_1	S_2	S_3
Pyridoxal 2.10^{-2}M	2 ml	2 ml	2 ml
HCl N	q.s.500	125 ml	0
NaOH N	0	0	125 ml
Eau distillée Bouillie	0	q.s. 500 ml	q.s.500 ml

Le spectre de l'ion AH_3^+ s'obtient à partir de la solution S_1 très acide. En mélangeant S_2 et S_3 en proportions diverses,on fait varier le pH tout en conservant une concentration constante de 0,8 10^{-4} M. en pyridoxal.

2-1-3-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les courbes D = f(λ) à différents pH et D = f(pH) permettent de mettre en évidence les trois équilibres caractérisés par trois séries de points isosbestiques.(fig. 3).

1er équilibre λ = 210 nm
264 nm
297 nm

2éme équilibre λ = 212 nm
228 nm
251 nm
267 nm
345 nm

3éme équilibre λ = 226 nm
243 nm
308 nm

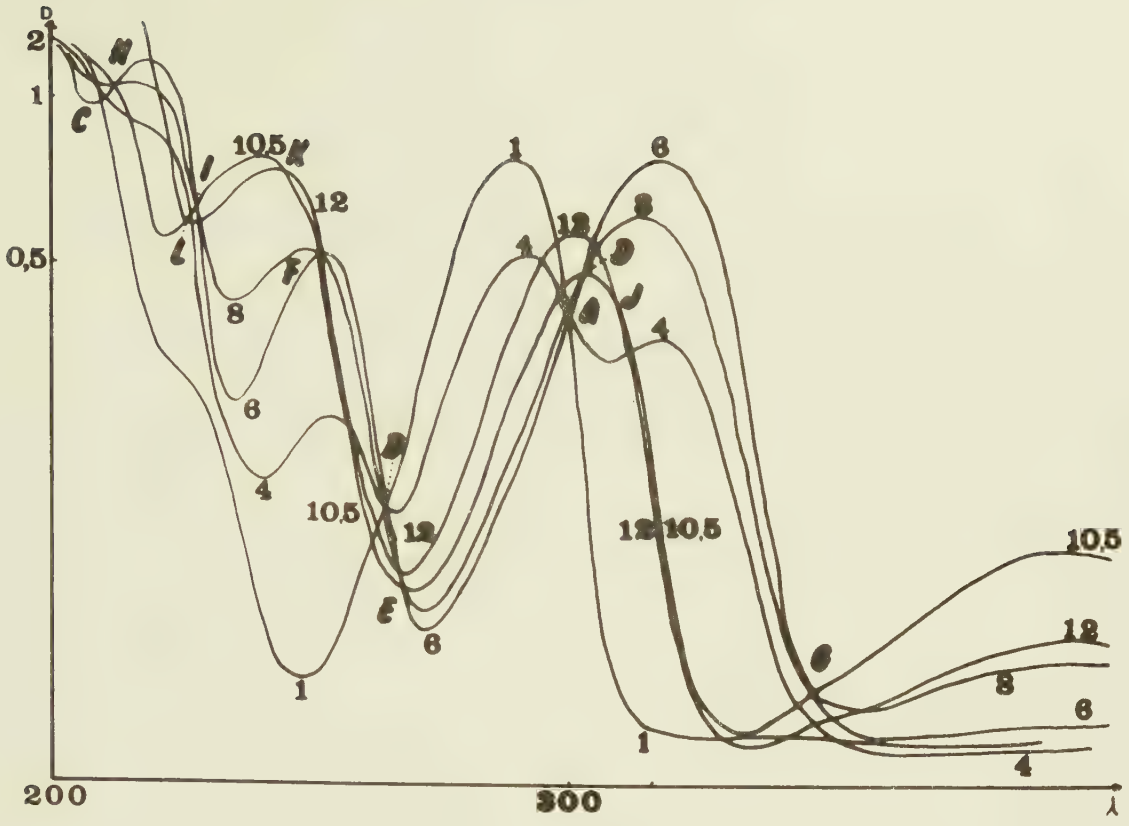
Le spectre de la forme AH_2^+ est donné par la courbe pH = 1.

Les courbes correspondant à pH = 10,5 et pH = 6 sont passées respectivement par deux séries de points isosbestiques. Elles caractérisent donc les formes ampholytes AH_2 ou AH.

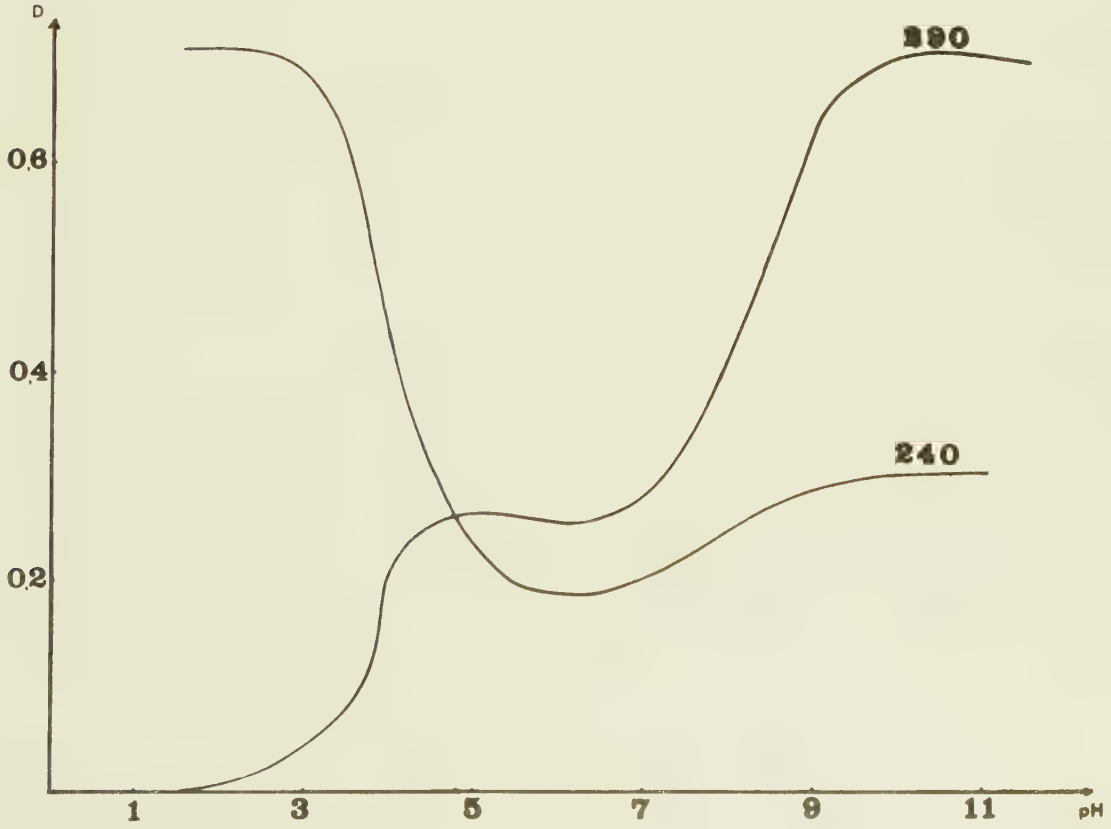
Etude du premier équilibre

L'étude faite à λ = 228 et à λ = 317 nm a donné les résultats suivants

	λ = 228 nm	λ = 317 nm
Forme acide AH_3^+	ε_1 = 9375 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	0 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
1ere forme ampholyte AH_2	ε_2 = 2250 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	8875 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
$pKa_1 = 3,88 \pm 0,04$		



D = f(λ) à différents pH .



D = f(pH). pour λ = 240 et λ = 290 nm.

Fig.3. Etude acide base du Pyridoxal

Etude du deuxiéme équilibre

Etude faite à λ = 317 et à λ = 235 nm

	λ = 235 nm	λ = 317 nm
1ere forme ampholyte AH_2	ε_2 = 3375 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	8875 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
2éme forme ampholyte AH^-	ε_3 = 8250 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	2250 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
$pKa_2 = 8,41 \pm 0,08$		

On vérifie que le pH de la forme ampholyte $AH_2 = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = 6,1$.

Etude du troisième équilibre

Cet équilibre se produit à des pH très élevés (au delà de 10). Il ne nous est pas possible expérimentalement d'obtenir la forme A^{2-} pure, elle se situe à un pH supérieur à 12.

Par suite la valeur du coefficient d'absorption moléculaire de cette forme ne nous est pas connue. Nous avons été amenés à déterminer la constante d'équilibre en étudiant des couples de pH.

D'autre part, pour obtenir des densités optiques convenablement mesurables, nous avons dû opérer avec des solutions plus concentrées.

	S_1	S_2
Pyridoxal 2.10^{-2} M	10 ml	10 ml
HCl N	200 ml	0 ml
NaOH N	0 ml	200 ml
Eau distillée bouillie	q.s. 500 ml	q.s. 500 ml

Nous avons déterminé la constante d'équilibre à λ = 390 nm.

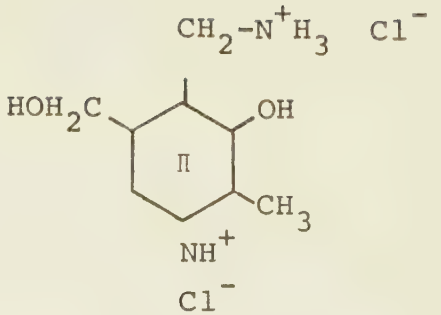
Coefficient d'absorption moléculaire de la deuxième forme ampholyte pour cette longueur d'onde est ε = 2010 $mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ

$$pKa_3 = 12,9 \pm 0,3$$

On vérifie que le pH de la forme ampholyte AH^- = $\frac{1}{2}$ (pKa_2 + pKa_3) = 10,6.

2-1-4 DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE LA PYRIDOXAMINE

La Pyridoxamine existe sous forme de dichlorhydrate. Soit AH_3^{2+} l'ion correspondant. Il donne lieu à trois équilibres acide-base que l'on peut schématiser comme suit :



$$AH_3^{2+} \rightleftharpoons AH_2^+ + H^+$$

$$AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$$

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Avec $Ka_1 = \frac{(AH_2^+)(H^+)}{(AH_3^{2+})}$ $\qquad Ka_2 = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2^+)}$

$$Ka_3 = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)}$$

2-1-4-1 MODE OPERATOIRE

On prépare les solutions suivantes :

Solution	S_1	S_2	S_3
Pyridoxamine 2.10^{-2} M	2 ml	2 ml	2 ml
HCl N	q.s.500 ml	125 ml	0
NaOH N	0	0	125 ml
Eau distillée bouillie	0	q.s.500 ml	q.s.500 ml

Le spectre de l'ion AH_3^{2+} s'obtient à partir de la solution S_1 très acide. En mélangeant S_2 et S_3 en proportions diverses, on fait varier le pH tout en conservant une concentration constante en Pyridoxamine de $0,8\ 10^{-4}$ M.

2-1-4-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les courbes D = f (λ) à différents pH et D = f(pH) permettent de mettre en évidence les trois équilibres caractérisés par trois séries de points isosbestiques (figures 4).

1er équilibre λ = 212 nm
269 nm
307 nm

2éme équilibre λ = 214 nm
231 nm
253 nm
271 nm
318 nm

3éme équilibre λ = 229 nm
244 nm
315 nm

Le spectre de la forme AH_3^{2+} est donné par la courbe pH = 1.

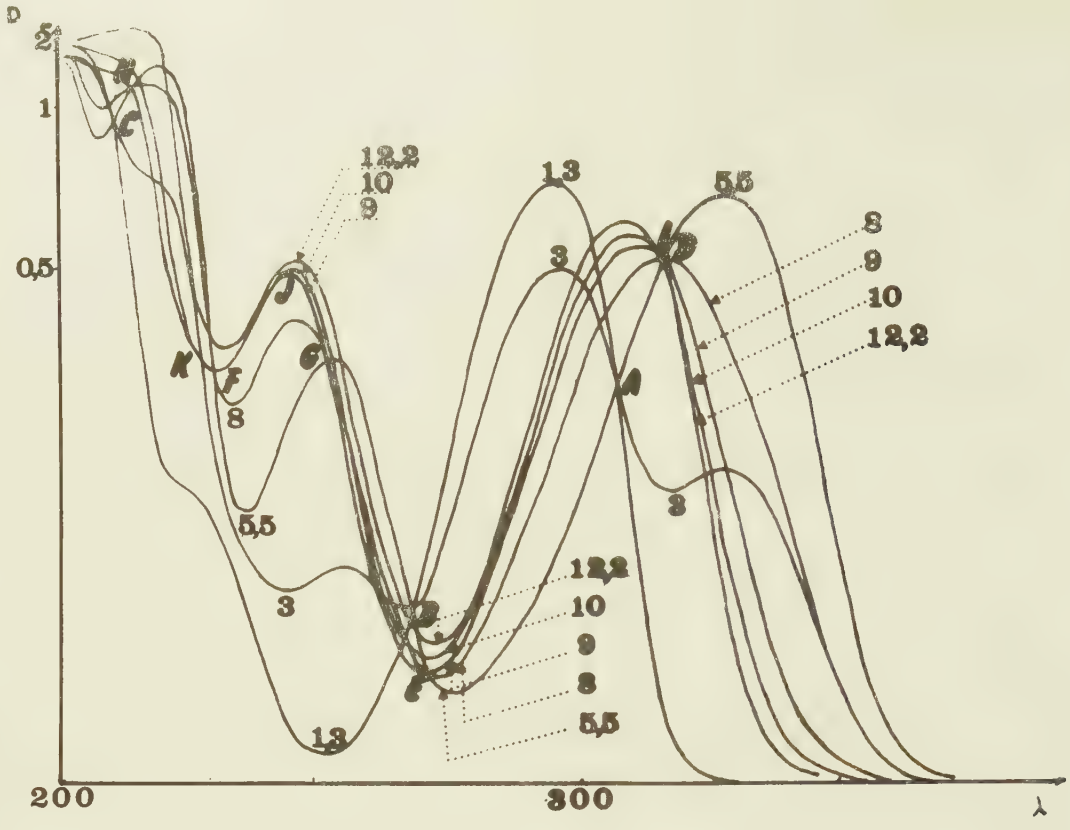
Les courbes correspondant à pH = 5,5 et à pH = 9 sont passées respectivement par deux séries de points isosbestiques. Elles caractérisent donc les formes ampholytes AH_2^+ ou AH.

Le spectre de la forme A^- peut être assimilé à la courbe pH = 12.

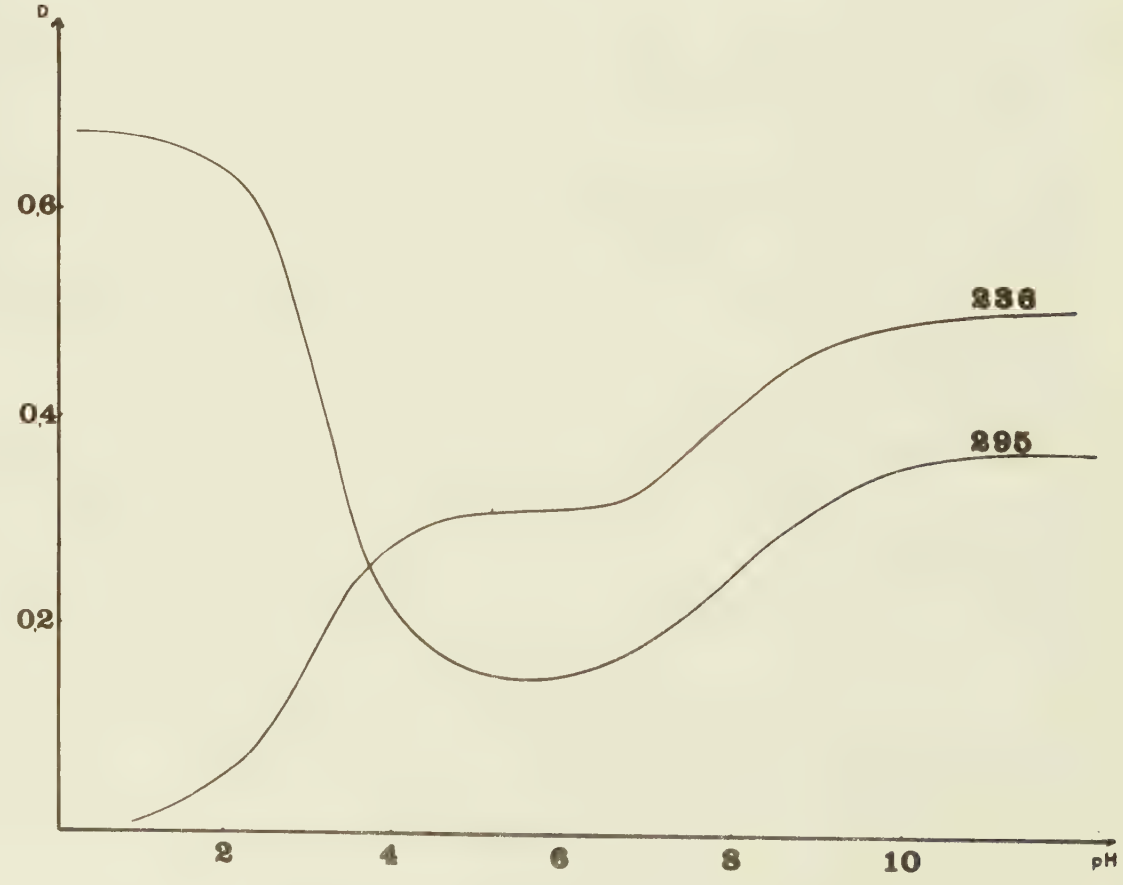
Etude du premier équilibre

Cette étude a été faite à λ = 295 et à λ = 330 nm

	λ = 295 nm	λ = 330 nm
Forme acide AH_3^{2+}	ε_1 = 8250 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	0 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
1ere forme ampholyte AH_2^+	ε_2 = 1875 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	7625 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
$pKa_1 = 3,33 \pm 0,03$		



D = f(λ). à différents pH.



D = f(pH) pour λ = 236 et λ = 295 nm.

Fig.4. Etude acide base de la Pyridoxamine

Etude du deuxième équilibre

On a opéré à λ = 237 et λ = 330 nm.

	λ = 237 nm	λ = 330 nm
1ere forme ampholyte AH_2^+	ε_2 = 2375 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	7625 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
2éme forme ampholyte AH	ε_3 = 4875 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	2750 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
pKa_2 = 7,89 ± 0,05		

Etude du troisième équilibre

Cette étude a été faite à λ = 250 et λ = 310 nm.

	λ = 250 nm	λ = 310 nm
2éme forme ampholyte AH	ε_2 = 5125 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	6500 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Forme basique A^-	ε_4 = 6000 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ	7375 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
pKa_3 = 10,45 ± 0,15		

On vérifie que le pH de la forme ampholyte $AH_2^+ = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = 5,6$ et que celui de la forme AH = $\frac{1}{2}(pKa_2 + pKa) = 9,1$

2-1-5 COMMENTAIRE DES RESULTATS OBTENUS

2-1-5-1 EXAMEN DES SPECTRES

Comme le montre l'étude des courbes $D = f(\lambda)$, à différents pH pour les quatre molécules étudiées, (figures 1,2,3,4) on note que la longueur d'onde du maximum d'absorption des formes acides se situe aux alentours de λ = 290 nm et que les coefficients d'absorption moléculaire sont voisins.

	λ_{Max}	ε_λ
Pyridoxine	293 nm	9000 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Désoxy-4 Pyridoxine	283 nm	8330 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxal	288 nm	9370 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxamine	295 nm	8250 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ

Les formes ampholytes AH pour la Pyridoxine et la Désoxy-4 Pyridoxine, AH_2 pour le Pyridoxal et AH_2^+ pour la Pyridoxamine sont caractérisées par deux maxima pour des longueurs d'onde voisines de λ = 255 nm et λ = 320 nm. Les coefficients d'absorption moléculaire sont ici encore voisins.

	1^{er} Maximum	
	λ_{Max}	ε_λ
Pyridoxine	253 nm	4120 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Désoxy-4 Pyridoxine	255 nm	3920 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxal	253 nm	5750 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxamine	255 nm	4500 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ

	2éme Maximum	
	λ_{Max}	ε_{λ}
Pyridoxine	325 nm	7500 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Désoxy-4 Pyridoxine	316 nm	8330 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxal	317 nm	8870 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxamine	330 nm	7620 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ

Lorsque, le pH augmentant,on passe à la forme basique, on assiste à un déplacement des deux maxima vers les longueurs d'onde plus courtes. On obtient alors deux nouveaux maxima situés l'un vers λ = 245 nm et l'autre vers λ = 305 nm.

	1er Maximum	
	λ_{Max}	ε_{λ}
Pyridoxine	246 nm	7000 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Désoxy-4 Pyridoxine	246 nm	7080 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxal	240 nm	8750 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxamine	247 nm	6250 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ

	2éme Maximum	
	λ_{Max}	ε_{λ}
Pyridoxine	310 nm	7250 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Désoxy-4 Pyridoxine	302 nm	7330 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxal	300 nm	6620 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ
Pyridoxamine	310 nm	7370 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ

Il apparaît donc,d'après les résultats ci-dessus, que les spectres d'absorptions des quatre molécules étudiées présentent beaucoup d'analogie.

On peut signaler en outre que la présence du groupement NH_2 apporte peu de modifications au spectre d'absorption de la Pyridoxamine. Cela peut être expliqué par le fait que ce groupement est séparé du noyau par un groupement CH_2.

Par contre,dans le cas du Pyridoxal,la fonction aldéhydique responsable du troisième équilibre acide-base, entraîne une modification du spectre dans le proche ultraviolet. On note la présence d'un maximum plus élevé λ = 390 nm.

Les remarques que nous venons de faire sont en accord avec ce qui a été décrit dans la littérature. Citons les travaux de METZLER et SNELL qui ont comparé les spectres des Hydroxy-3 Pyridines avec différents dérivés de la Pyridine et du Benzène (26).

2-1-5-2 CONSTANTES D'EQUILIBRE ACIDE-BASE

Si nous examinons les valeurs des pKa trouvées, nous constatons que nous nous trouvons en présence d'un ensemble homogène,mis à part le fait que le Pyridoxal et la Pyridoxamine donnent lieu à un troisième équilibre.

	pKa_1	pKa_2	pKa_3
Pyridoxine	4,74	8,98	
Désoxy-4 pyridoxine	5,16	9,51	
Pyridoxal	3,88	8,41	12,9
Pyridoxamine	3,33	7,89	10,45

Les valeurs que nous avons calculées ne diffèrent pas sensiblement de celles que nous avons pu trouver dans la littérature.(26,19,33,11).

D'autre part le pKa de la Pyridine étant de 4,7 et celui du phénol de 9,9,on est tenté d'assigner la première acidité au groupement Pyridinium et la deuxième au groupement phénolique.

Ceci ne semble pas correspondre à la réalité car HARRIS et Coll. ont montré que la vitamine B_6 traitée par l'iodure de méthyle,a un pKa de 4,92 (12). Ce qui tend à prouver que la première acidité de la Pyridoxine et des molécules voisines est due à la fonction phénol. Des travaux ultérieurs ont confirmé les résultats obtenus par HARRIS et les ont généralisés aux dérivés de l'Hydroxy-3 Pyridine (23,26).

2-2 CHAPITRE DEUXIEME

ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA PYRIDOXINE

Nous avons étudié les complexes cuivriques de la Pyridoxine tout d'abord.

En premier lieu,nous avons opéré en présence d'un excés de cuivre,ceci afin d'obtenir uniquement le premier complexe. Puis nous avons poursuivi notre étude en présence d'un excés de coordinat,ceci afin de favoriser la formation éventuelle des complexes de rang supérieur.

Dans tous les cas,nous avons recherché le coefficient d'absorption moléculaire et la constante d'équilibre à deux longueurs d'onde différentes dans le but de confirmer les résultats obtenus.

2-2-1 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE CUIVRE

2-2-1-1 MODE OPERATOIRE

Afin d'éviter la présence d'ions chlorures susceptibles de former un complexe avec le cation Cu^{2+} à des pH très acides,on transforme le chlorhydrate de pyridoxine en nitrate à l'aide d'une quantité nécessaire et suffisante de nitrate d'argent.

On prépare alors deux solutions S_1 de pH = 2 et S_2 de pH = 5.

	S_1	S_2
Pyridoxine 0,1 M dans HNO_3 0,2 N	20 ml	20 ml
$Cu(NO_3)_2$ 2x0,1 M	100 ml	100 ml
$NaNO_3$ M	60 ml	60 ml
HNO_3 N	6 ml	0
NaOH N	0	6 ml
Eau distillée bouillie	q.s. 500 ml	q.s.500ml

Ces deux solutions ont une concentration en pyridoxine 0,004 M et en cuivre 0,04 M., et une force ionique de 0,25.

En mélangeant des volumes variables de S_1 et S_2, on obtient des solutions qui différent uniquement par le pH.

Le complexe formé est de couleur vert-jaune. Son étude n'est possible que jusqu'à pH = 5, car au-delà on note la formation d'un précipité de couleur verte.

2-2-1-2 RESULTATS QUALITATIFS

L'étude spectrophotométrique du complexe montre que celui-ci absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 480 nm. L'absorption se poursuit de façon plus intense dans le proche ultra-violet (Figure 5).

A partir de 370 nm, la pyridoxine commence à absorber à son tour,et ceci d'autant plus qu'il faut une solution assez concentrée en coordinat pour former le complexe.

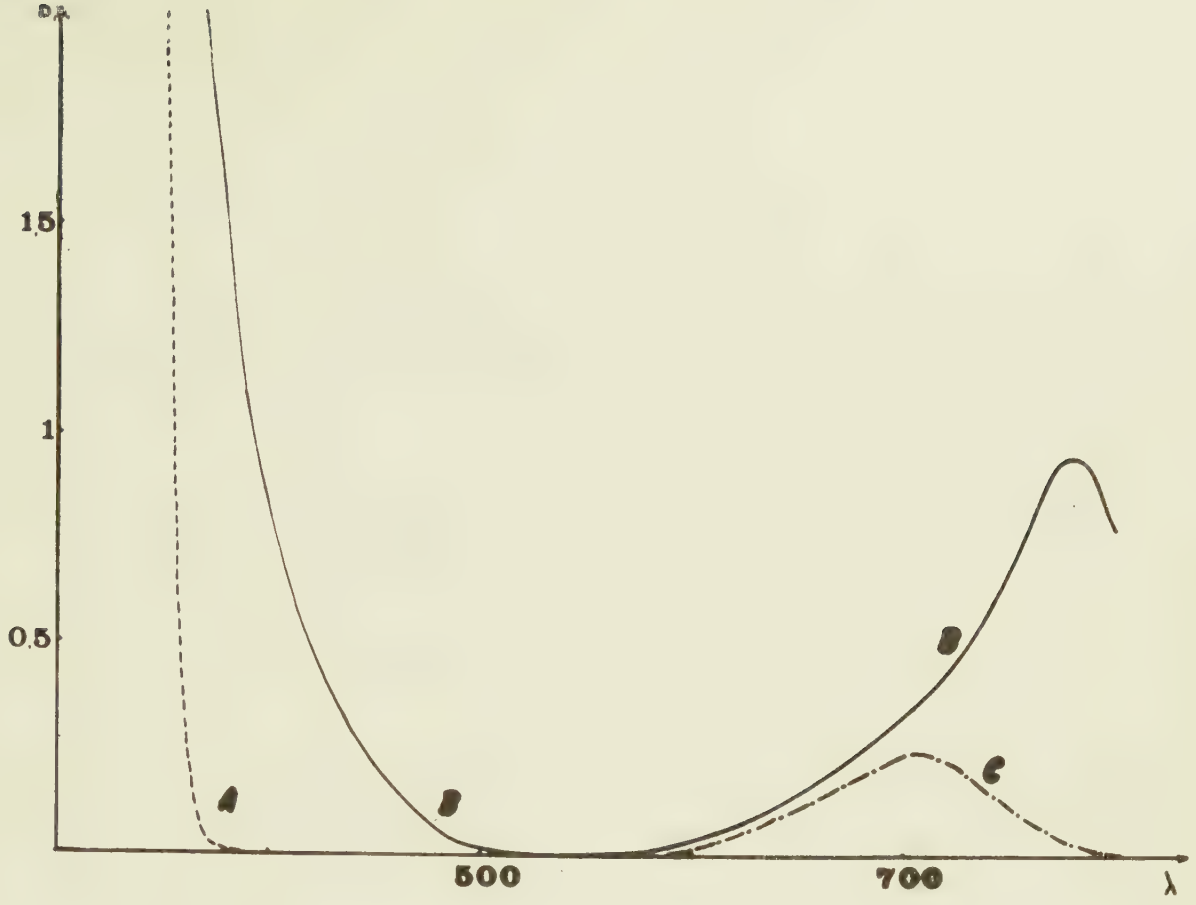


Fig.5. D = f(λ). A = Pyridoxine (pH = 5)
B = Complexe (pH = 5). C = Nitrate Cuivrique

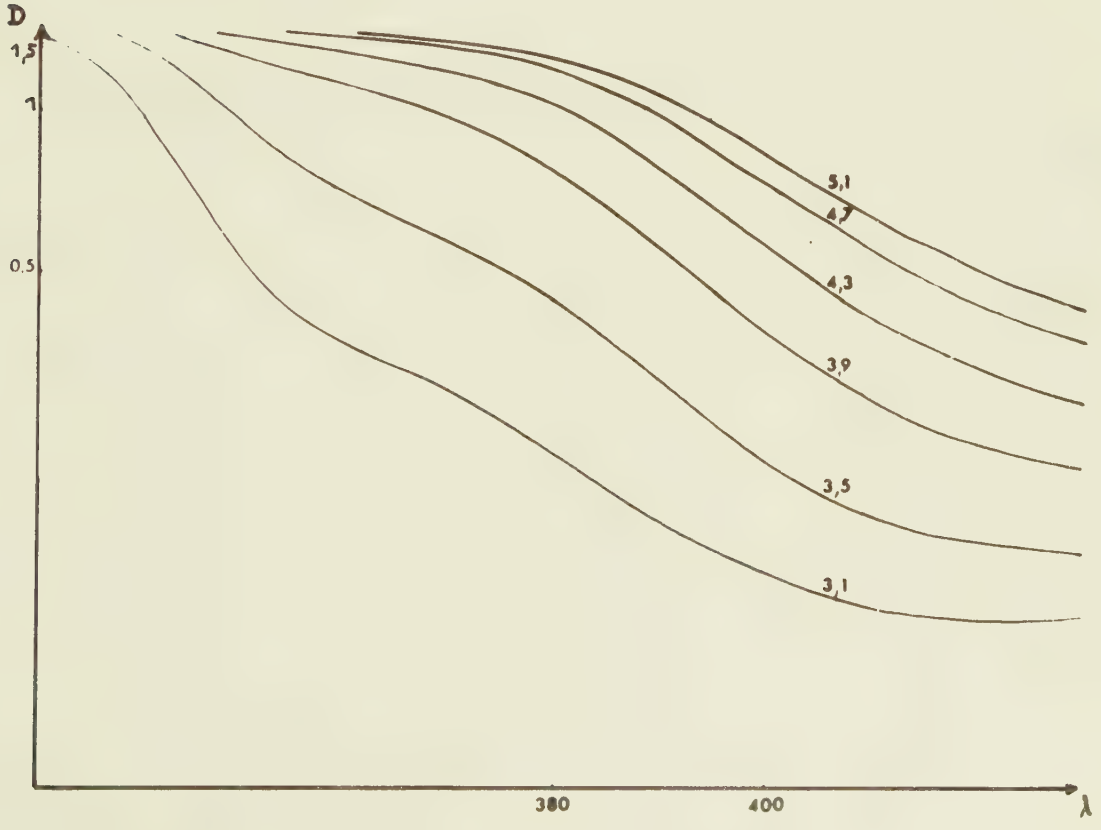


Fig.6. D = f(λ) à différents pH
Complexe de la Pyridoxine (Excés de Cuivre)

La zone utile d'étude du complexe va donc se situer entre 370 et 480 nm sans risque d'interférence avec l'absorption de la Pyridoxine et avec une erreur inférieure à 1 pour cent.

Les courbes D = f (λ) à différents pH(figure 6) montrent l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure que le pH s'élève.

2-2-1-3 RESULTATS QUANTITATIFS

S'il y a formation d'un seul complexe,à un pH donné,les densités optiques D' et D" mesurées à deux longueurs d'onde λ' et λ" sont :

$$D' = \varepsilon_{\lambda'} \ell c$$

$$D'' = \varepsilon_{\lambda''} \ell c$$

c concentration en complexe au pH choisi

il vient

$$\frac{D'}{D''} = \frac{\varepsilon_{\lambda'}}{\varepsilon_{\lambda''}} = cte$$

En opérant à 380 et 400 nm, on obtient :

pH	D_{380}	D_{400}	D_{380}/D_{400}
4,9	1,420	0,760	1,868
4,7	1,290	0,690	1,869
4,5	1,130	0,600	1,883
4,3	0,940	0,500	1,880
4,1	0,745	0,400	1,862
3,9	0,560	0,300	1,866
3,7	0,400	0,215	1,860
3,5	0,270	0,150	1,800

Le rapport des densités optiques apparait constant de pH 3,7 à 4,9 , ce qui tend à prouver qu'il existe un complexe et un seul dans cette zone de pH.

1ère Hypothèse : formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+

L'expression de la constante d'équilibre est donnée par l'équation (42) du paragraphe 1-2-3-1 .

$$Kc_1 = \frac{\delta \sum (\varepsilon_1 - \eta)}{(C_M(\varepsilon_1-\eta)-\delta)(C_A(\varepsilon_1-\eta)-\delta)}$$

Dans le cas qui nous intêresse,seul le complexe absorbe, d'où $\eta = O$, $D = \delta$

$$Kc_1 = \frac{D \sum \varepsilon_1}{(C_A\varepsilon_1-D)(C_M\varepsilon_1-D)} \qquad (1)$$

Posons $\varepsilon_1 = x$

Soient D_1 et D_2 deux densités optiques mesurées à deux pH différents. Il vient :

$$Kc_1 = \frac{D_1\sum_1 x}{(C_Ax-D_1)(C_Mx-D_1)} = \frac{D_2\sum_2 x}{(C_Ax-D_2)(C_Mx-D_2)} \qquad (2)$$

Ce qui revient à résoudre l'équation du second degré :

$$x^2(C_AC_M)\left(\frac{1}{D_1\sum_1} - \frac{1}{D_2\sum_2}\right) - x\,(C_A + C_M)\left(\frac{1}{\sum_1} - \frac{1}{\sum_2}\right) + \frac{D_1}{\sum_1} - \frac{D_2}{\sum_2} = O \qquad (3$$

Le coefficient d'absorption moléculaire cherché doit être une racine positive indépendante du pH et compatible avec les mesures expérimentales des densités optiques.

Calculs préliminaires

$Ka = 10^{-4,74}$ $Km = 10^{-6,8}$ $C_A = 0,004M$ $C_M = 0,04M$

pH	U	V	$\sum$	
4,95	1,6166	1,0814	0,01839	10^{-3}
4,7	2,0965	1,0079	0,04215	" "
4,5	2,7378	1,1150	0,08700	" "
4,3	3,7543	1,0031	0,18870	" "
4,1	5,3652	1,0019	0,42700	" "
3,9	7,9183	1,0012	0,99800	" "
3,7	11,9650	1,0007	2,38890	" "

Application numérique à 380 nm

pH	D	$x = \varepsilon_1$
4,95	1,460	395
4,7	1,290	367
4,5	1,130	353
4,3	0,940	357
4,1	0,745	254
3,9	0,560	205
3,7	0,400	

Application numérique à 400 nm

pH	D	$x = \varepsilon_1$
4,95	0,840	
		251
4,7	0,690	
		239
4,5	0,600	
		221
4,3	0,500	
		209
4,1	0,400	
		150
3,9	0,300	
		115
3,7	0,215	

Quelle que soit la valeur de la longueur d'onde considérée,nous aboutissons à une valeur du coefficient d'absorption moléculaire qui dépend du pH. Cette hypothèse est donc à rejeter.

Le premier complexe ne se forme pas avec départ d'ion H^+

$2^{éme}$ Hypothèse : Formation d'un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+

Comme le montre le cas particulier où seul le complexe absorbe,la constante d'équilibre s'exprime par :

$$Kc_1 = \frac{D\ \sigma\ \varepsilon_1}{(C_M\varepsilon_1 - D)(C_A\varepsilon_1 - D)} \qquad (4)$$

Posons $\varepsilon_1 = x$

On aboutit à l'équation suivante,ce qui revient à faire $\sum = \sigma$ dans l'équation (1) précédente :

$$x^2(C_AC_M)\left(\frac{1}{D_1\sigma_1} - \frac{1}{D_2\sigma_2}\right) - x(C_A+C_M)\left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{\sigma_2}\right) + \frac{D_1}{\sigma_1} - \frac{D_2}{\sigma_2} = 0 \quad (5)$$

Application numérique à 380 nm

pH	D	$x = \varepsilon_1$
4,9	1,420	642,0
4,7	1,290	626,6
4,5	1,130	641,8
4,3	0,940	633,4
4,1	0,745	639,5
3,9	0,560	698,0
3,7	0,400	

Application numérique à 400 nm

pH	D	$x = \varepsilon_1$
4,9	0,760	336,0
4,7	0,690	353,4
4,5	0,600	337,9
4,3	0,500	313,6
4,1	0,400	351,5
3,9	0,300	360,0
3,7	0,215	

On trouve pour ε_1 une valeur sensiblement constante quelle que soit la longueur d'onde et quel que soit le pH.
Les valeurs moyennes sont (en $Mole^{-1}cm^{-1}\ \ell$)

$$\bar{\varepsilon}_{1_{380}} = 640 \quad , \quad \bar{\varepsilon}_{1_{400}} = 340$$

Les écarts types correspondants sont :

$$\sigma = 27 \qquad \text{et} \qquad \sigma = 17$$

Calcul de la constante d'équilibre

Dans le tableau à double entrée suivant, figurent sur la première ligne les longueurs d'onde choisies pour mesurer les densités optiques qui ont permis d'obtenir les deux séries de valeurs de K_c rassemblées dans la deuxième et la troisième colonne en regard des pH correspondants, indiqués dans la colonne de gauche.

pH	380 nm	400 nm
4,9	56,5	57,4
4,7	56,5	57,3
4,5	56,8	56,8
4,3	56,7	56,8
4,1	56,8	57,6
3,9	56,7	57,4
3,7	56,3	57,1
3,5	54,8	57,6

Les résultats obtenus conduisent à une valeur constante pour Kc_1 dont la moyenne est : $\overline{Kc_1} = 56,9$, avec un écart type $\sigma = 0,4$.

2-2-1-4 CONCLUSION

Le complexe de la Pyridoxine et de l'ion cuivrique, en présence d'un excés de ce dernier, se forme suivant l'équilibre

$$AH + Cu^{2+} \rightleftharpoons (Cu\ AH)^{2+}$$

Coefficients d'absorption moléculaire du complexe (en $Mole^{-1}cm^{-1}\ell$)

$\varepsilon_{1_{380}} = 640$, $\varepsilon_{1_{400}} = 340$

Ces valeurs sont bien dans le rapport des densités optiques (§ 2-2-1-3).

$$\frac{\varepsilon_{1\ 380}}{\varepsilon_{1\ 400}} = 1,88$$

Constante d'équilibre :

$$Kc_1 = 56,9$$

2-2-2 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE PYRIDOXINE

2-2-2-1 MODE OPERATOIRE

On prépare deux solutions S_1 de pH = 2 et S_2 de pH = 5,7

	S_1	S_2
Pyridoxine 0,1 M dans HNO_3 0,2 N	20 ml	20 ml
$Cu(NO_3)_2$ 0,1 M	1 ml	1 ml
$NaNO_3$ N	12 ml	12 ml
HNO_3 N	5,5 ml	0 ml
NaOH N	0 ml	5,5ml
Eau distillée bouillie q.s.	100 ml	q.s.100ml

Ces deux solutions ont une concentration en pyridoxine 2 10^{-2} M et en ion cuivrique 10^{-3} M.

En mélangeant des volumes variables de S_1 et S_2 on obtient des solutions qui diffèrent uniquement par leur pH.

Le complexe formé est de couleur jaune.

Son étude n'est possible que jusqu'à pH = 5,7 car au-delà on observe la formation d'un précipité vert.

2-2-2-2 RESULTATS QUALITATIFS

L'étude spectrophotomètrique du complexe montre que celui-ci absorbe dans les mêmes zones que le précédent. Nous l'étudierons donc entre 380 et 430 nm sans risque d'interférence avec l'absorption due à la Pyridoxine elle-même (figure 7).

Les courbes D = f (λ) à différents pH montrent l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure que le pH s'élève; (figure 8).

2-2-2-3 RESULTATS QUANTITATIFS

Nous avons d'abord recherché s'il y avait formation d'un seul complexe,ou si deux complexes existaient en équilibre.
Dans le premier cas,le rapport des densités optiques mesurées à un pH donné et à deux longueurs d'onde différentes λ' et λ'' est constant quelque soit le pH choisi, dans le deuxième cas il ne l'est pas.

En effet :

1^{er} cas $D' = \varepsilon_{1\lambda'}\ \ell\ C$

$D'' = \varepsilon_{1\lambda''}\ \ell\ C$

$$\frac{D'}{D''} = \frac{\varepsilon_{1\lambda'}}{\varepsilon_{1\lambda''}} = cte$$

$2^{ème}$ cas $D' = \varepsilon_{1\lambda'}\ \ell C_1 + \varepsilon_{2\lambda'}\ \ell C_2$

$D'' = \varepsilon_{1\lambda''}\ \ell C_1 + \varepsilon_{2\lambda''}\ \ell C_2$

$$\frac{D'}{D''} \neq cte \text{ (car } \frac{C_1}{C_2} \text{ est fonction du pH)}$$

Comme le montre le tableau des valeurs ci-dessous,à première vue,le rapport D_{385}/D_{400} variant peu,il semblerait que nous nous trouvons en présence d'un seul complexe.
C'est pourquoi nous avons tout d'abord recherché la présence du complexe de type 1-1 formé sans départ d'ion H^+, que nous avons mis en évidence précédemment. Cette idée s'est confirmée pour des pH inférieurs à 3,4.Aux pH plus élevés, d'autres hypothèses ont été nécessaires.

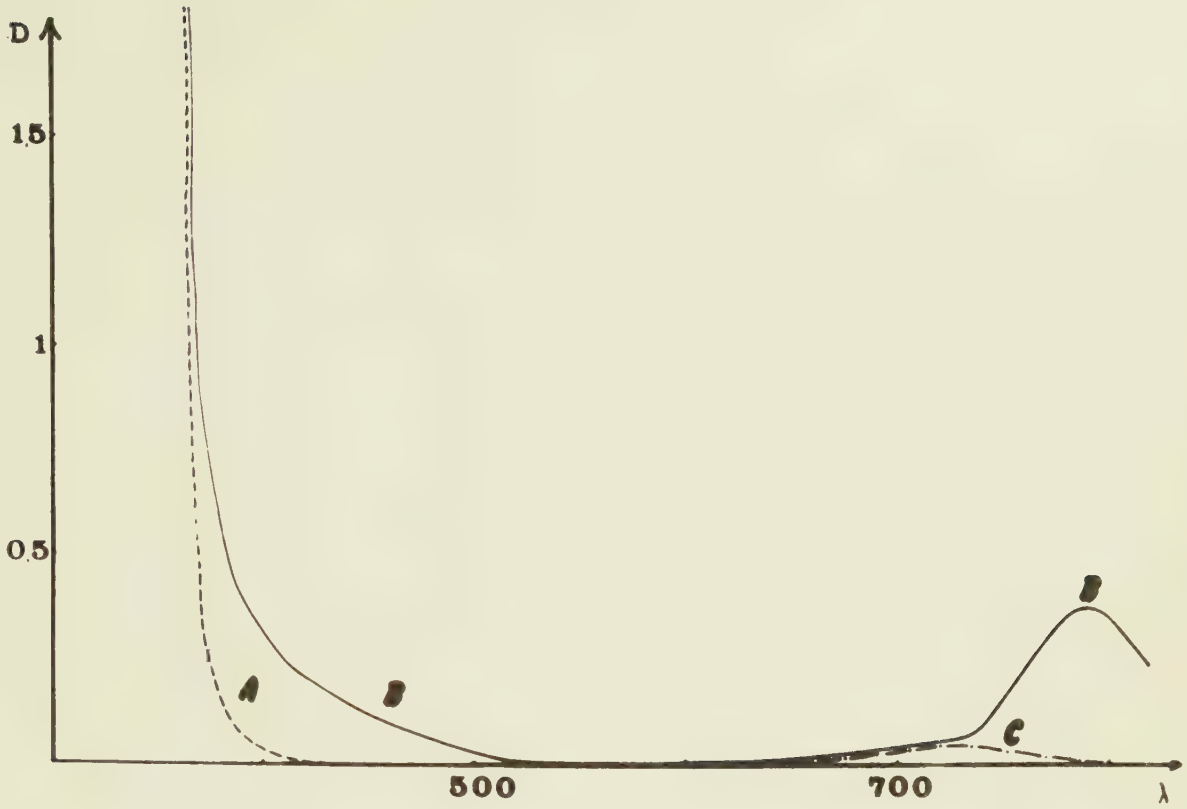


Fig.7. D = f(λ). A = Pyridoxine (pH = 5,5)
B = Complexe (pH = 5,5) C = Nitrate Cuivrique

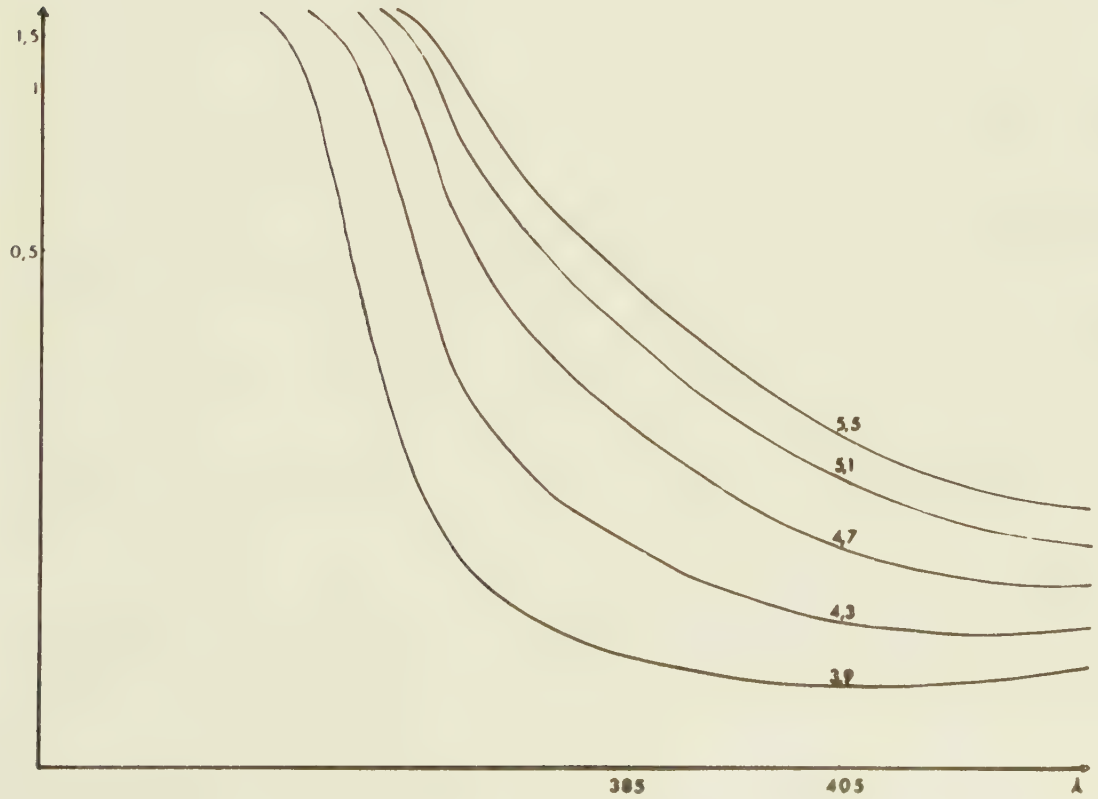


Fig.8. D = f(λ) à différents pH.
Complexe de la PYRIDOXINE (Excés de Pyridoxine)

pH	D_{385}	D_{400}	D_{385}/D_{400}
5,6	0,455	0,288	1,580
5,5	0,440	0,281	1,566
5,4	0,420	0,272	1,544
5,3	0,405	0,261	1,552
5,2	0,395	0,247	1,599
5,1	0,370	0,230	1,608
5,0	0,335	0,215	1,558
4,9	0,330	0,205	1,609
4,8	0,310	0,195	1,590
4,7	0,285	0,185	1,540
4,6	0,255	0,165	1,545
4,5	0,220	0,145	1,517
4,4	0,200	0,125	1,600
4,3	0,170	0,105	1,619
4,2	0,140	0,085	1,647
4,1	0,120	0,075	1,600
4	0,085	0,053	1,604
3,9	0,067	0,042	1,595

- <u>pH < 4,3 : Hypothèse de la formation d'un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+</u> .

Compte-tenu de l'absorption de la pyridoxine à λ = 380 nm, nous sommes obligés d'opérer à λ = 385 nm.

Pour ce faire,il nous faut la valeur du coefficient d'absorption moléculaire de ce complexe à 385 nm.

Pour le déterminer,nous avons utilisé les données fournies par l'étude du complexe en présence d'un excés d'ion cuivrique.

Calcul du coefficient d'absorption moléculaire à 385 nm.

$$D_{380} = \varepsilon_{380}\, \ell\, (CuAH^{2+})$$
$$D_{385} = \varepsilon_{385}\, \ell\, (CuAH^{2+})$$

Ceci pour un pH donné

Sachant que $\varepsilon_{380} = 640$ (voir § 2-2-1-4), on en déduit $(CuAH^{2+})$ ce qui permet de calculer ε_{385}

pH	D_{380}	$\frac{(CuAH^{2+})}{10^{-3}}$	D_{385}	ε_{385}
4,9	1,420	2,218	1,20	540,8
4,7	1,290	2,015	1,10	545,7
4,5	1,130	1,765	0,97	549,4
4,3	0,940	1,468	0,83	565,0
4,1	0,745	1,164	0,64	549,8
3,9	0,560	0,875	0,49	560,0
3,7	0,400	0,625	0,34	544,0
3,5	0,270	0,422	0,23	545,2

$$\bar{\varepsilon}_{385} = 550 \text{ Mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}\, \ell$$

Nous remarquons en outre que la concentration en pyridoxine nécessaire pour former le complexe ayant été de $4\ 10^{-3}$ (§ 2-2-1-1), il ne s'en forme qu'une assez faible quantité.

Connaissant ε_{385}, on peut tenter de vérifier que c'est bien le complexe 1-1 qui s'est formé sans départ d'ion H^+ en présence d'un excés de pyridoxine. Il suffit de s'assurer que l'on retrouve la même valeur de Kc_1 qui le caractérise.

Calcul de la constante d'équilibre (voir § 2-2-1-3) équation (4).

$$Kc_1 = \frac{D\ \sigma\ \varepsilon_1}{(C_M\varepsilon_1 - D)(C_A\varepsilon_1 - D)}$$

Application numérique à 385 nm

pH	D	σ	Kc_1
4,3	0,170	3,7760	85,5
4,1	0,120	5,3760	75,8
4	0,085	6,5057	59,8
3,9	0,067	7,9280	55,5

Application numérique à 400 nm

pH	D	Kc_1
4,3	0,080	58,6
4,1	0,065	61,7
4,0	0,053	60,4
3,9	0,042	55,7

Pour un pH compris entre 3,9 et 4,3 nous retrouvons effectivement une valeur de Kc_1 voisine de celle que nous avons déjà trouvée en présence d'un excés d'ion cuivrique soit 56,9 (§ 2-2-1-4). Ceci permet de conclure à la présence du premier complexe sans départ d'ion H^+ dans cette zone de pH.

Munis de ce renseignement, nous pouvons chercher la présence d'un deuxième complexe en équilibre avec celui-ci, pour les pH plus élevés.

-pH > 4,3-1ére hypothèse : formation d'un deuxième complexe de type 1-2 sans départ d'ion H^+.

D'après l'équation 37 du paragraphe 1-2-2-2, en faisant i = 2 il vient :

$$Kc_2 = \frac{\delta U \left(\varepsilon_2 - (\varepsilon_1 + \frac{n_a}{U}) \right)}{(C_M(\varepsilon_2-(\varepsilon_1 + \frac{n_a}{U}))-\delta)((C_A-C_M)(\varepsilon_2-(\varepsilon_1 + \frac{n_a}{U}))-\delta)} \qquad (6)$$

Compte tenu du fait que seul le complexe absorbe, on a :

$n_a = 0$ $\quad \delta = D - \varepsilon_1 C_M$ Equation 35 § 1-2-2-2.

$$Kc_2 = \frac{\delta U (\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{(C_M(\varepsilon_2-\varepsilon_1)-\delta)((C_A-C_M)(\varepsilon_2-\varepsilon_1)-\delta)} \qquad (7)$$

Posons $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = x$ (8)

Soient D_1 et D_2 deux densités optiques mesurées à deux pH différents, on obtient :

$$Kc_2 = \frac{\delta_1 U_1 x}{(C_M x-\delta_1)((C_A-C_M)x-\delta_1)} = \frac{\delta_2 U_2 x}{(C_M x-\delta_2)((C_A-C_M)x-\delta_2)} \qquad (9)$$

On est conduit à résoudre l'équation :

$$x^2(C_A C_M - C_M^2)(U_2\delta_2 - U_1\delta_1) - C_A\delta_1\delta_2(U_2-U_1)x + \delta_1\delta_2(\delta_1 U_2 - \delta_2 U_1) = 0 \qquad (10)$$

Application numérique à 400 nm

pH	D	U	δ	x
5,5	0,280	1,1738	0,060	22,6
5,3	0,260	1,2754	0,080	35,0
5,1	0,230	1,4365	0,110	55,0
4,9	0,205	1,6918	0,135	136,0
4,7	0,185	2,0965	0,155	

Hypothèse à rejeter, la valeur de x trouvée, donc partant de ε_2, dépendant du pH.

- pH > 4,3 : 2ème hypothèse : formation d'un deuxième complexe de type 2-3 sans départ d'ion H^+

D'après l'équation 65 du paragraphe 1-2-4-1 , en faisant $\alpha = 2$ $\alpha' = 1$ ($\beta = 3$ (48)) et compte tenu du fait que seul le complexe absorbe ($\eta_a = 0$), l'expression de la constante d'équilibre est :

$$Kc = \frac{\delta\ (\varepsilon - 2\ \varepsilon_1)^2\ U}{(C_M(\varepsilon - 2\varepsilon_1) - 2\delta)^2\ ((C_A - C_M)(\varepsilon - 2\varepsilon_1) - \delta)} \qquad (11)$$

$\delta = D - \varepsilon_1\ C_M$ (équation 61) § 1-2-4-1

Posons $x = \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1$ (12)

En opérant à deux pH différents :

$$Kc = \frac{\delta_1\ x^2\ U_1}{(C_M x - 2\delta_1)^2\ ((C_A - C_M)x - \delta_1)} = \frac{\delta_2\ x^2\ U_2}{(C_M x - 2\delta_2)^2\ ((C_A - C_M)x - \delta_2)} \qquad (13)$$

Ceci nous conduit à une équation du troisième degré.

On peut éviter cette difficulté en procédant à l'approximation suivante :

La concentration en pyridoxine étant vingt fois plus forte que la concentration en ion cuivrique, on peut sans grand risque d'erreur négliger la concentration en complexe devant la concentration totale en pyridoxine.

§ 1-2-4-1 équation 52 .

$$C_A = (AH)U + C_M + (Cu_2(AH)_3)$$

Soit $C_A = (AH)\ U + C_M$ $\qquad (AH) = \dfrac{C_A - C_M}{U}$

équation 62 $\qquad (Cu_2(AH)_3) = \dfrac{\delta}{\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1}$

Avec $\delta = D - \varepsilon_1 C_M$ équation 61

équation 55 $\qquad (CuAH) = C_M - \dfrac{2\delta}{\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1}$

La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$Kc = \frac{(\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1)\ \delta\ U}{(C_M(\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1) - 2\delta)^2 (C_A - C_M)} \qquad (14)$$

$x = \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1$ équation (12) précédente

En couplant deux pH, on obtient :

$$\frac{x\ \delta_1\ U_1}{(C_M x - 2\delta_1)^2 (C_A - C_M)} = \frac{x\ \delta_2\ U_2}{(C_M x - 2\delta_2)^2 (C_A - C_M)} \qquad (15)$$

On aboutit à l'équation :

$$x^2 C_M^{\,2} (\delta_2 U_2 - \delta_1 U_1) - 4x\ C_M \delta_1 \delta_2 (U_2 - U_1) + 4\delta_1 \delta_2 (U_2 \delta_1 - U_1 \delta_2) = 0 \qquad (16)$$

Application numérique à 400 nm

pH	D	δ	U	x
5,5	0,280	0,060	1,1738	138,2
5,3	0,260	0,080	1,2754	186,7
5,1	0,230	0,110	1,4365	232,6
4,9	0,205	0,135	1,6918	311,4
4,7	0,185	0,155	2,0965	477,0
4,5	0,145	0,195	2,7378	

Hypothèse à rejeter car la valeur de x trouvée et par suite celle de ε_2, dépend du pH;

3éme hypothèse : formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+

Nous avons à résoudre l'équation suivante: (voir § 2-2-1-3 équation 3)

$$x^2(C_A C_M)\left(\frac{1}{D_1\sum_1} - \frac{1}{D_2\sum_2}\right) - x(C_A+C_M)\left(\frac{1}{\sum_1} - \frac{1}{\sum_2}\right) + \frac{D_1}{\sum_1} - \frac{D_2}{\sum_2} = 0$$

Application numérique à 385 nm

pH	D	$\sum 10^{-6}$	x
5,6	0,455	3,039	517,8
5,5	0,440	3,897	535,6
5,4	0,420	5,045	478,2
5,3	0,405	6,594	440,0
5,2	0,395	8,714	495,7
5,1	0,370	11,637	530,0
5	0,335	15,741	

Application numérique à 400 nm

pH	D	x
5,6	0,288	291,8
5,5	0,281	316,7
5,4	0,272	315,6
5,3	0,261	309,0
5,2	0,247	317,6
5,1	0,230	291,0
5	0,215	

Nous trouvons pour $x = \varepsilon'_1$ une valeur sensiblement constante quelle que soit la longueur d'onde et quel que soit le pH.

Les valeurs moyennes sont (en $mole^{-1}$ cm^{-1} ℓ) :

$$\bar{\varepsilon}'_{1_{385}} = 500 \qquad \bar{\varepsilon}'_{1_{400}} = 315$$

Les écarts types correspondants sont 36 et 13.

Calcul de la constante d'équilibre

La disposition du tableau est la même que celle décrite p.69.

pH	385 nm	400 nm
5,6	1,610 10^{-3}	1,631 10^{-3}
5,5	1,495 " "	1,631 " "
5,4	1,383 " "	1,669 " "
5,3	1,466 " "	1,626 " "
5,2	1,706 " "	1,647 " "
5,1	1,721 " "	1,634 " "
5	1,653 " "	1,752 " "

Les résultats obtenus conduisent à une valeur indépendante du pH. La valeur moyenne de la constante d'équilibre est :

$$\bar{K}'_{c_1} = 1,600 \ 10^{-3}$$

avec un écart type :

$$\sigma = 0,1 \ . \ 10^{-3}$$

Cette hypothèse est donc à retenir.

Ces résultats permettent de conclure à la présence d'un complexe de type 1-1 de pH = 5 à pH = 5,6 avec départ d'ion H^+.

D'autre part comme nous avons trouvé un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+ de pH = 3,9 à pH = 4,1 ,il est permis de penser que de pH = 4,1 à pH = 5, il existe un équilibre acide-base du type

$$AH\ Cu^{2+} \rightleftharpoons A\ Cu^{+} + H^{+}$$

Etude de l'équilibre acide-base du complexe de type 1-1 de pH = 4,1 à pH = 5.

Etude théorique

Les équilibres à considérer sont les suivants:

$$AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+ \qquad Ka_1 = \frac{(AH)(H^+)}{(AH_2^+)} = 10^{-4,74}$$

$$AHCu^{2+} \rightleftharpoons ACu^+ + H^+ \qquad Ka_2 = \frac{(H^+)(CuA^+)}{(CuAH^{2+})} \qquad (17)$$

D'autre part,d'après les résultats fournis par l'étude en présence d'excés de cuivre § 2-2-1

$$Kc_1 = \frac{(CuAH^{2+})}{(Cu^{2+})(AH)} = 56,9 \qquad (18)$$

Soient C_A et C_M les concentrations totales en pyridoxine et en cuivre :

$$C_A = (AHCu^{2+}) + (ACu^+) + (AH_2^+) + (AH) \qquad (19)$$

$$C_M = (ACu^+) + (AHCu^{2+}) + (Cu^{2+}) \qquad (20)$$

Afin de simplifier les calculs,nous n'avons pas tenu compte de l'équilibre $Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$, qui intervient peu dans la pratique.

Posons $(CuAH^{2+}) = x \qquad (21)$

$$(CuA^+) = y \qquad (22)$$

Compte tenu de l'équation 6 du paragraphe 1-2-2-1 on a

$$C_A = (AH)\ U + (AHCu^{2+}) + (ACu^+) \qquad (23)$$

Eu égard au grand excés de pyridoxine dans le milieu,on peut négliger la concentration de chacun des deux complexes devant la concentration totale C_A :

$$C_A = (AH)\ U \quad , \quad (AH) = \frac{C_A}{U} \qquad (24)$$

D'après les équations 20,21,22 :

$$C_M = x + y + (Cu^{2+})$$

On tire (Cu^{2+}) de l'expression de la constante d'équilibre Kc_1 (18).
et d'après (24)

$$(Cu^{2+}) = \frac{x\ U}{C_A Kc_1} \qquad (25)$$

Il vient

$$C_M = x \left(1 + \frac{U}{C_A Kc_1}\right) + y \qquad (26)$$

On en déduit la valeur de y :

$$y = C_M - x \left(1 + \frac{U}{C_A Kc_1}\right) \qquad (27)$$

La densité optique D s'écrit :

$$D = \varepsilon_1 x + \varepsilon'_1 y \qquad (28)$$

D'après (20)

$$D = \varepsilon_1 x + \varepsilon'_1 \left(C_M - x \left(1 + \frac{U}{C_A Kc_1}\right)\right)$$

$$x = \frac{D - \varepsilon'_1 C_M}{\varepsilon_1 - \varepsilon'_1 \left(1 + \frac{U}{C_A Kc_1}\right)} \qquad (29)$$

Connaissant x et y on en déduit Ka_2 (équation 17)

$$Ka_2 = \frac{y(H^+)}{x} \qquad (30)$$

D'autre part,d'après les résultats de la 4^{éme} hypothèse,

$$K'c_1 = \frac{(CuA^+)(H^+)}{(Cu^{2+})(AH)} = 1,600 \ 10^{-3} \qquad (31)$$

En considérant les équations (17) et (18) il vient

$$K'a_2 = \frac{K'c_1}{Kc_1} = \frac{1,600 \ 10^{-3}}{56,9} = 2,812 \ 10^{-5} \qquad (32)$$

ce que nous devrons vérifier.

Application numérique à 385 nm

pH	D	U	x 10^{-3}	y 10^{-3}	Ka 10^{-5}
4,9	0,330	1,6918	0,2457	0,3893	2,000
4,8	0,310	1,8703	0,2314	0,3886	2,660
4,7	0,285	2,0965	0,2470	0,2980	2,400
4,6	0,255	2,3804	0,2344	0,2757	2,954
4,5	0,220	2,7378	0,2430	0,1730	2,251
4,4	0,200	3,1873	0,2143	0,1860	3,453
4,3	0,170	3,7543	0,2065	0,1130	2,740
4,2	0,140	4,4673	0,1836	0,0963	3,310
4,1	0,120	5,3652	0,1650	0,0580	2,780

Application numérique à 400 nm

pH	D	x 10^{-3}	y 10^{-3}	Ka_2 10^{-5}
4,9	0,205	0,2483	0,383	1,942
4,8	0,195	0,2440	0,355	2,300
4,7	0,185	0,2340	0,335	2,860
4,6	0,165	0,2370	0,268	2,840
4,5	0,145	0,2320	0,210	2,862
4,4	0,125	0,2220	0,157	2,815
4,3	0,105	0,2070	0,111	2,687
4,2	0,085	0,1900	0,065	2,160
4,1	0,075	0,1645	0,061	2,949

On trouve quelle que soit la longueur d'onde une valeur de Ka_2 indépendante du pH.

$$\bar{K}a_2 = 2,678\ 10^{-5} \qquad pKa_2 = 4,57$$

avec un écart type de $\sigma = 0,4425\ 10^{-5}$

En outre,cette valeur est voisine de celle que nous aurions du trouver (équation 32).

Ceci prouve l'éxactitude de l'hypothèse envisagée.

2-2-2-4 CONCLUSION

En présence d'un excés de pyridoxine,on observe:

Au dessous de pH = 4

Formation d'un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+ correspondant à celui trouvé lorsque le complexe est formé en présence d'un excés de cuivre :

$$AH + Cu^{2+} \rightleftharpoons AHCu^{2+}$$

$$\varepsilon_{1_{385}} = 550 \text{ Mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \ell \qquad Kc_1 = 56,9$$

$$\varepsilon_{1_{400}} = 340 \text{ Mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \ell$$

D'autre part la constante du rapport des densités optiques à 385 et à 400 nm (§ 2-2-2-3) s'explique par le fait que la forme basique et la forme acide du premier complexe ont des coefficients d'absorption moléculaire très voisins.

De pH = 4,1 à pH = 4,8:

On asiste à l'équilibre acide-base suivant :

$$AHCu^{2+} \rightleftharpoons ACu^{+} + H^{+}$$

$$Ka_2 = 2,68\ 10^{-5}$$

De pH = 5 à pH = 5,6 :

Formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+

$$AH + Cu^{2+} \rightleftharpoons ACu^{+} + H^{+}$$

$\lambda = 385$ $\quad \varepsilon'_{1_{385}} = 500 \text{ Mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \ell$

$\lambda = 400$ $\quad \varepsilon'_{1_{400}} = 315 \text{ Mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \ell$

$$K'c_1 = 1,6\ 10^{-3}$$

Etude du précipité formé

Nous avons mentionné,qu'en présence de l'un ou de l'autre des constituants du complexe,il se formait un précipité au delà d'un certain pH.

Nous avons étudié ce précipité en présence d'un excés de pyridoxine dès sa formation à pH = 5,7.

Le dosage de la pyridoxine a été fait par spectrophotomètrie et celui du cuivre par polarographie.
Les résultats ont été les suivants :

dans 1 g de précipité : 4,2 10^{-3} moles de pyridoxine base
3,9 10^{-3} moles de cuivre

Soit en poids : 71,8 pour cent de pyridoxine base
24,5 pour cent de cuivre
6,5 pour cent d'oxygène

Ceci confirme la formation d'un complexe de type 1-1, ayant pour formule $C_8H_{11}O_3N,CuO$. (Cela correspondrait donc à la formation d'un précipité du type $CuOH^+ A^-$).

2-3 CHAPITRE TROISIEME

ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA DESOXY-4 PYRIDOXINE

Pour cette étude nous avons voulu suivre les mêmes voies que pour la pyridoxine :

- Formation du complexe en présence d'un excés de cuivre.
- Formation du complexe en présence d'un excés de Désoxy-4 Pyridoxine.

2-3-1 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE CUIVRE

2-3-1-1 MODE OPERATOIRE

La désoxy-4 pyridoxine se présentant sous forme de chlorhydrate,les solutions ont été traitées par le nitrate d'argent,dans le but d'obtenir du nitrate de désoxy-4 pyridoxine.
On prépare deux solutions S_1 de pH = 2 et S_2 de pH = 4

	S_1	S_2
Désoxy-4 Pyridoxine 0,1 M dans HNO_3 0,2 N	15 ml	15 ml
$Cu(NO_3)_2$ M	15 ml	15 ml
$NaNO_3$ M	12 ml	12 ml
HNO_3 N	3 ml	0 ml
NaOH N	0 ml	3 ml
Eau distillée bouillie q.s.	100 ml	q.s. 100 ml

Ces deux solutions ont une concentration en Désoxy-4 Pyridoxine de 0,015 M et en cuivre de 0,15 M.

En mélangeant des volumes variables de S_1 et de S_2, on obtient des solutions différant uniquement par leur pH.

Le complexe formé est de couleur vert-jaune. Il se forme plus lentement que dans le cas de la vitamine B_6. Il est nécessaire de le préparer à partir de solutions assez concentrées, la proportion de complexe formé étant très faible.

L'étude n'est possible que pour des pH inférieurs à 4 car, au-delà, il y a formation d'un précipité de couleur verte.

2-3-1-2 RESULTATS QUALITATIFS

L'étude spectrophotométrique du complexe montre une absorption dans le visible (< 500 nm). Celle-ci se poursuit dans l'ultra-violet de façon beaucoup plus intense.

Au delà de 355 nm la Désoxy-4 Pyridoxine commence elle-même à absorber.

La zone optimun d'étude va donc se situer dans le proche ultra-violet $\{355 \leq \lambda \leq 410$ nm (Figure 9)$\}$.

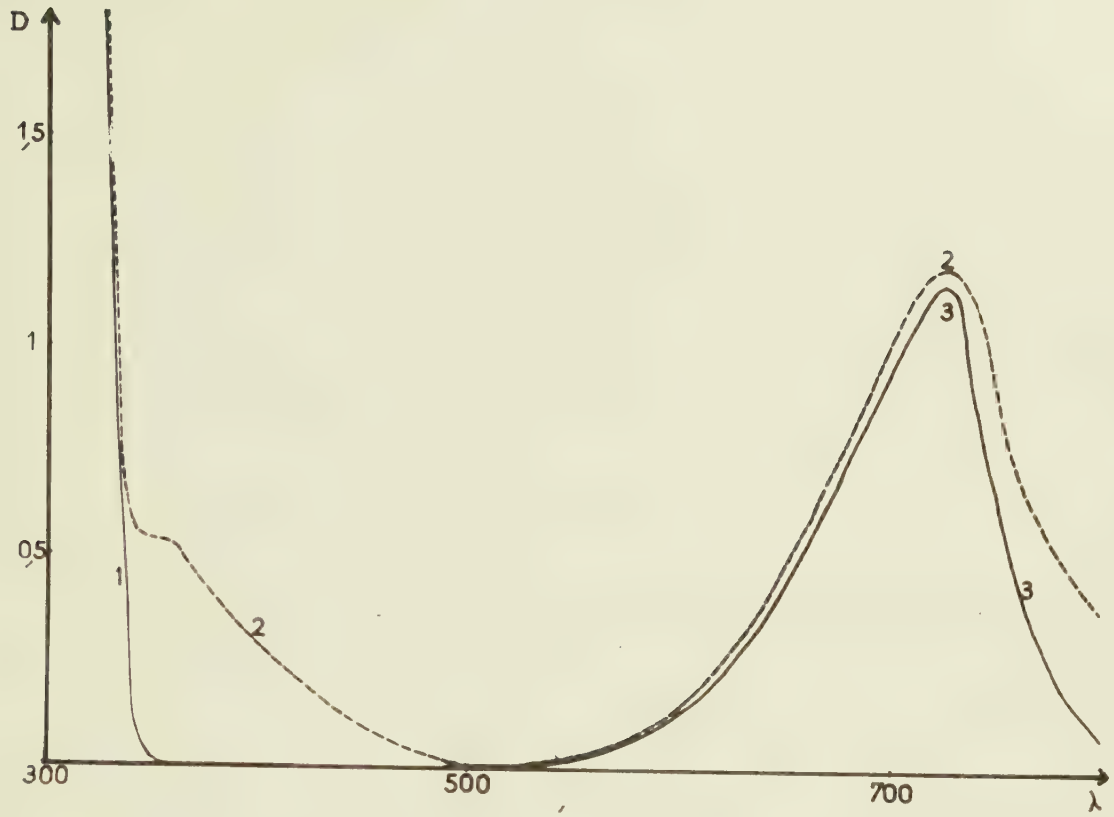


Fig. 9.D = f(λ).1 Désoxy-4 Pyridoxine (pH = 4)
2 Complexe (pH = 4).3 Nitrate Cuivrique

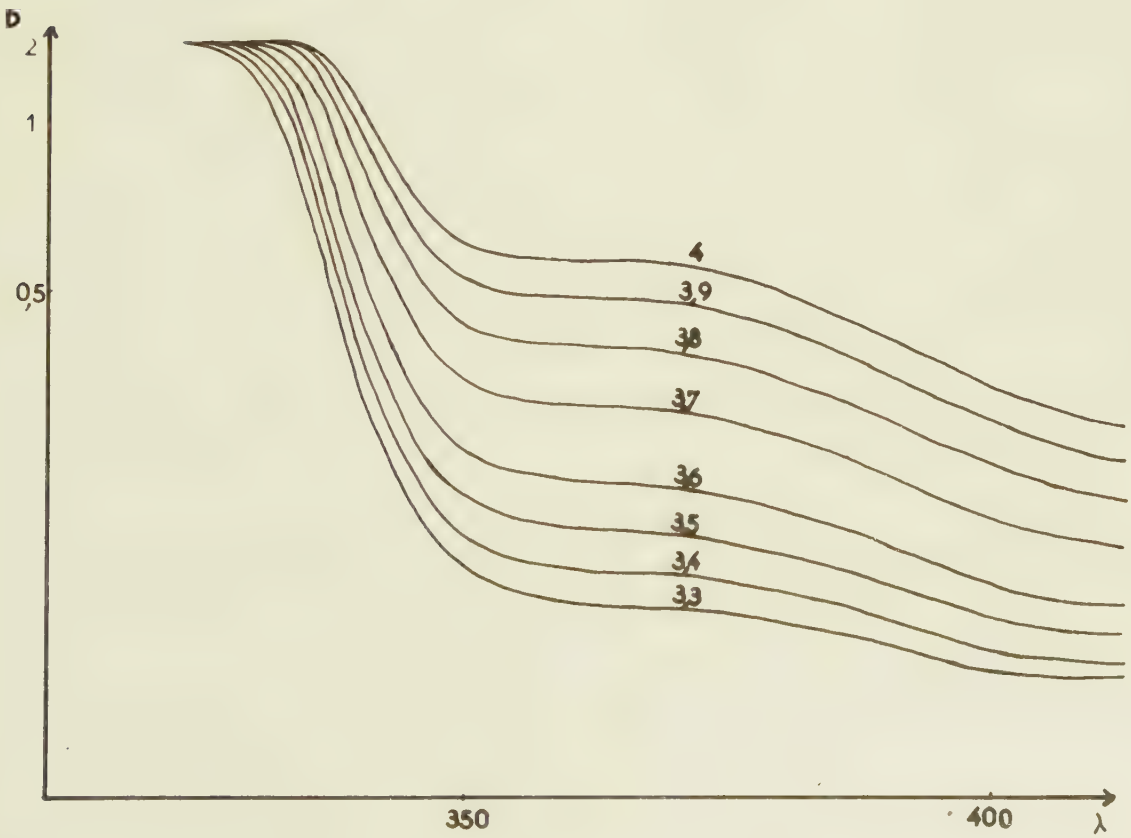


Fig.10. D = f(λ) à différents pH
Complexe de la DESOXY-4 PYRIDOXINE (Excés de cuivre)

On note la présence d'un autre maximum d'absorption pour λ = 728 nm mais celui-ci est dû au nitrate cuivrique en excés dans le milieu.

Les courbes D = f (λ) à différents pH montrent l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure de l'accroissement du pH (Fig.10).

2-3-1-3 RESULTATS QUANTITATIFS

En mesurant les densités optiques pour λ = 365 et λ = 380 nm on obtient

pH	D_{365}	D_{380}	D_{365}/D_{380}
4	0,540	0,470	1,149
3,9	0,465	0,405	1,148
3,8	0,390	0,340	1,147
3,7	0,310	0,270	1,148
3,6	0,230	0,200	1,150

La constance du rapport des densités optiques de pH = 3,6 à pH = 4 indique la présence d'un seul complexe.

<u>1ère hypothèse : Formation d'un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+</u>.

Nous avons d'abord supposé,à la lumière de ce qui s'était passé pour la Pyridoxine, que le premier complexe se formait sans départ d'ion H^+.

Pour ce faire,nous avons à résoudre l'équation suivante (voir § 2-2-1-3 équation 5),le complexe étant seul à absorber.

$$x^2 (C_A C_M)\left(\frac{1}{D_1 \sigma_1} - \frac{1}{D_2 \sigma_2}\right) - x (C_A+C_M)\left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{\sigma_2}\right) + \frac{D_1}{\sigma_1} - \frac{D_2}{\sigma_2} = 0$$

Application numérique à 365 nm

$Ka = 10^{-5,16}$ $\qquad$ $K_m = 10^{-6,8}$

pH	D	U	V	σ	x = ε_1
4	0,540	15,454	1,00158	15,478	113,5
3,9	0,465	19,197	1,00126	19,221	153,7
3,8	0,390	23,908	1,00100	23,932	
3,7	0,310	29,840	1,00079	29,864	
3,6	0,230	37,307	1,00063	37,331	

Le calcul n'est possible que pour un pH > 3,8.

Pour pH < 3,8 la quantité $1/D_1\sigma_1 - 1/D_2\sigma_2$ devient négative.

La valeur de x trouvée dépendant du pH,l'hypothèse est à rejeter.

2ème hypothèse:formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+.

Il faut résoudre l'équation : (§ 2-2-1-3 équation 3).

$$x^2 (C_A C_M)\left(\frac{1}{D_1 \Sigma_1} - \frac{1}{D_2 \Sigma_2}\right) - x (C_A+C_M)\left(\frac{1}{\Sigma_1} - \frac{1}{\Sigma_2}\right) + \frac{D_1}{\Sigma_1} - \frac{D_2}{\Sigma_2} = 0$$

Application numérique pour λ = 365 nm

pH	D	$\Sigma 10^{-3}$	x = ε_1
4	0,540	1,54785	51,0
3,9	0,465	2,41904	47,5
3,8	0,390	3,79328	48,9
3,7	0,310	5,95781	

Application numérique pour λ = 380 nm

pH	D	$x = \varepsilon_1$
4	0,470	44,3
3,9	0,405	41,4
3,8	0,340	42,7
3,7	0,270	

Ces résultats conduisent à des valeurs indépendantes du pH,(en $Mole^{-1}cm^{-1}\ \ell$).

$$\bar{\varepsilon}_{1_{365}} = 49,1 \quad , \quad \bar{\varepsilon}_{1_{380}} = 42,8$$

Calcul de la constante d'équilibre

$$Kc_1 = \frac{D \sum \varepsilon_1}{(C_A\varepsilon_1 - D)(C_M\varepsilon_1 - D)} \quad \S\ 2\text{-}2\text{-}1\text{-}3 \text{ éq.(1)}$$

pH	λ = 365 nm Kc_1		λ = 380 nm Kc_1	
4	3,05	10^{-2}	3,04	10^{-2}
3,9	2,94	" "	2,94	" "
3,8	3,00	" "	3,01	" "
3,7	3,01	" "	3,01	" "
3,6	2,92	" "	2,92	" "

On trouve une valeur indépendante du pH :

$$\bar{Kc}_1 = 2,98.10^{-2}$$

2-3-1-4 CONCLUSION

Le complexe cuivre II- Désoxy-4 Pyridoxine,étudié en présence d'un excés de métal,se forme suivant l'équilibre :

$$AH + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu\ A^{+} + H^{+}$$

Les coefficients d'absorption moléculaire du complexe sont :

$\varepsilon_{1_{365}}$ = 49 $Mole^{-1}\ cm^{-1}\ \ell$, $\varepsilon_{1_{380}}$ = 42,8 $Mole^{-1}\ cm^{-1}\ \ell$

Ces coefficients sont bien dans le rapport des densités optiques (§ 2-3-1-3).

$$\varepsilon_{1_{365}} / \varepsilon_{1_{380}} = 1,147$$

Constante d'équilibre :

$$Kc_1 = 2,98\ 10^{-2}$$

Ces résultats montrent la différence de comportement entre la désoxy-4 Pyridoxine et la Pyridoxine qui dans les mêmes conditions opératoires donnait un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^{+}.

2-3-2 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE DESOXY-4 PYRIDOXINE

2-3-2-1 MODE OPERATOIRE

On prépare deux solution l'une à pH = 2 , l'autre à pH = 5,4

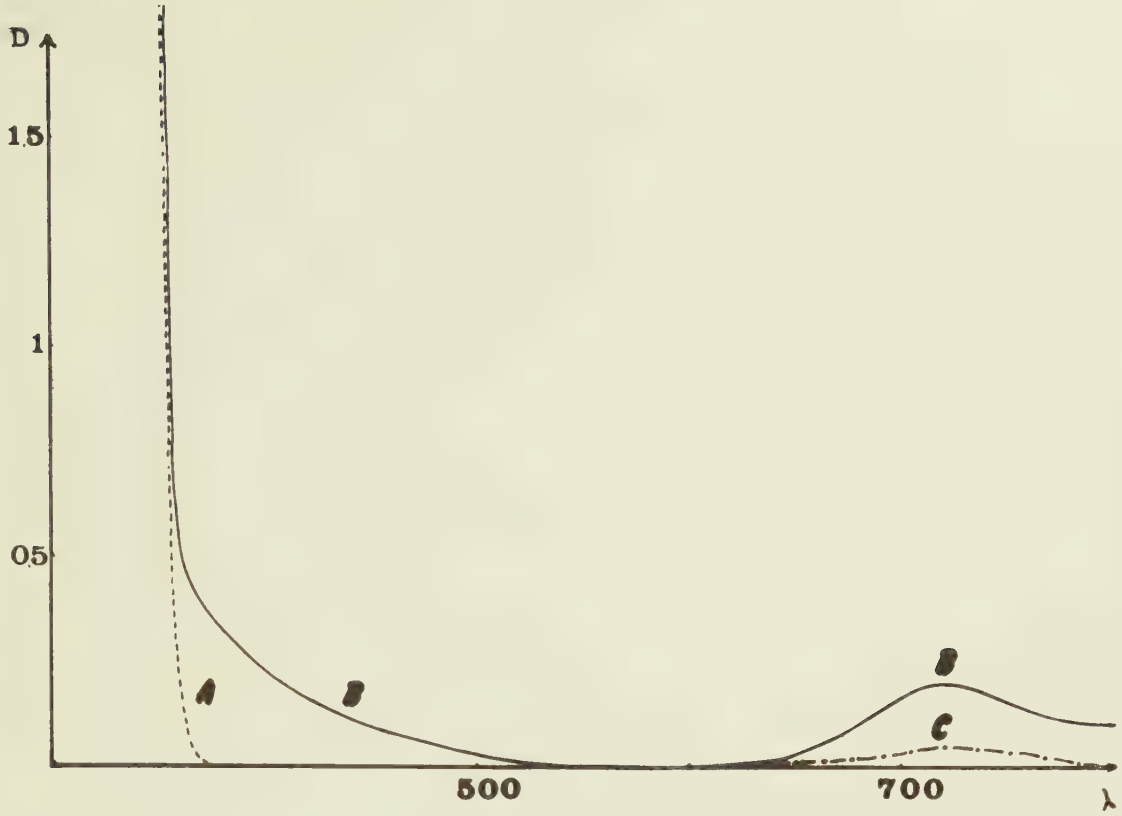


Fig.11 D = f(λ). A = Désoxy-4 Pyridoxine (pH = 5,3)
B = Complexe (pH = 5,3) C = Nitrate Cuivrique

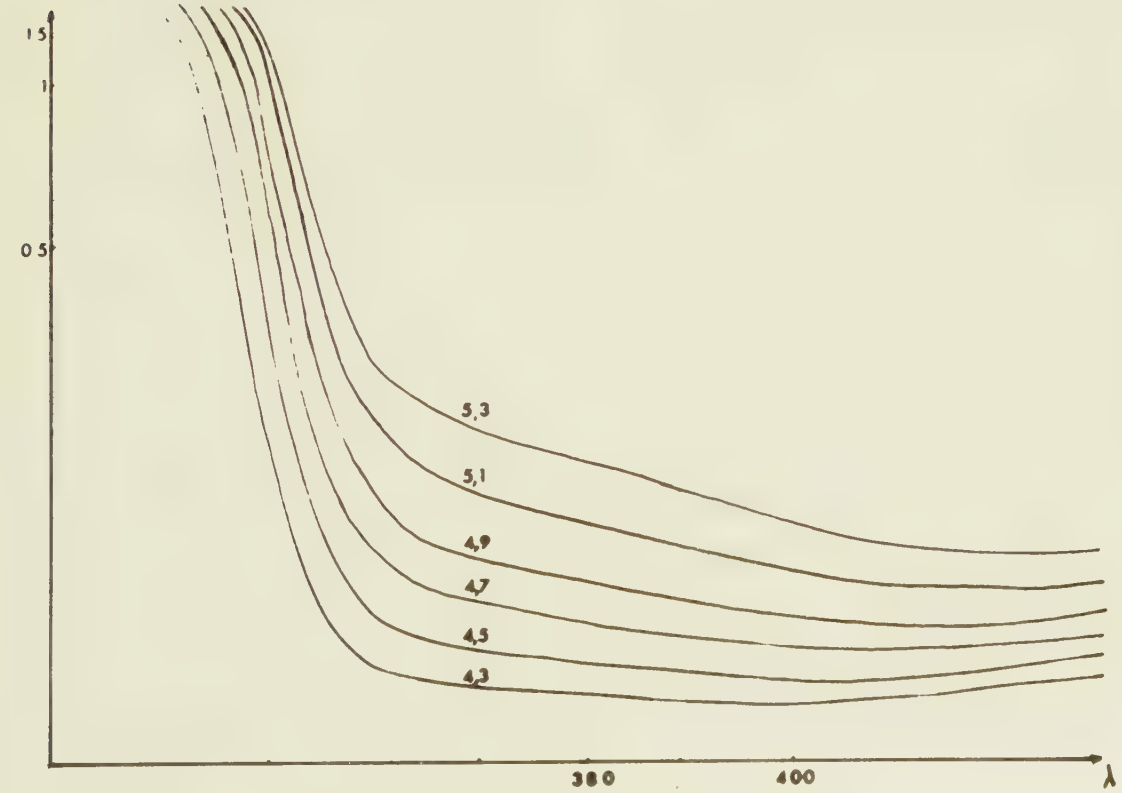


Fig.12. D = f(λ). à différents pH
Complexe de la DESOXY-4 PYRIDOXINE
(Excés de Désoxy-4 Pyridoxine)

	S_1	S_2
Désoxy-4 Pyridoxine O,1 M dans HNO_3 O,2 N	40 ml	40 ml
$Cu(NO_3)_2$ M	4 ml	4 ml
$NaNO_3$ M	12 ml	12 ml
HNO_3 N	9,9 ml	O ml
NaOH N	O ml	9,9 ml
Eau distillée bouillie q.s.	100 ml	q.s.100 ml

Ces deux solutions ont une concentration en Désoxy-4 Pyridoxine de 4 10^{-2} M et en cuivre de 4 10^{-3} M.

Il n'est pas possible dans ce cas d'opérer avec un plus grand excés de Désoxy-4 Pyridoxine,car le complexe se forme difficilement et il faut d'importantes quantités de coordinat pour l'obtenir. On est alors rapidement géné par une question de solubilité.

Le complexe formé est de couleur jaune. Au delà de pH = 5,4 on assiste à la formation d'un précipité jaunâtre.

2-3-2-2 RESULTATS QUALITATIFS

Le complexe formé n'absorbe pratiquement pas dans le visible. Aussi son étude,comme dans les cas précédents,est nécessaire dans le proche ultra-violet,la zone d'absorption se situant entre les limites λ=350 etλ= 450 nm(Fig.11).

Les courbes D =(λ) à différents pH montrent l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure que le pH s'élève (Fig.12).

2-3-2-3 RESULTATS QUANTITATIFS

Malgré l'importante quantité de Désoxy-4 Pyridoxine utilisée pour la formation du complexe,nous obtenons des densités optiques relativement faibles.

En mesurant les densités optiques pour λ = 370 et λ = 380 nm, on a

pH	D_{370}	D_{380}	D_{370}/D_{380}
5,4	0,310	0,280	1,107
5,3	0,270	0,240	1,125
5,2	0,230	0,210	1,095
5,1	0,200	0,180	1,111
5	0,155	0,140	1,107
4,9	0,135	0,115	1,174
4,8	0,115	0,105	1,095
4,7	0,100	0,090	1,111
4,6	0,080	0,080	1,000
4,5	0,070	0,070	1,000

Le rapport des densités optiques ne semble pas varier beaucoup. Toutefois,il est difficile de se prononcer de façon affirmative, les densités optiques,comme nous l'avons vu,étant très faibles et l'incertitude sur leur mesure d'autant plus grande.

C'est pourquoi,après avoir recherché si nous trouvions le même complexe que précédemment,nous avons envisagé la formation d'un complexe de rang supérieur à un.

1ère hypothèse : formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+

Nous connaissons déjà la valeur du coefficient d'absorption moléculaire à λ = 380 nm (§ 2-3-1-4)

$$\varepsilon_{1_{380}} = 42,8 \text{ Mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \ell$$

En utilisant cette donnée pour calculer la constante d'équilibre du complexe formé en présence d'un excés de Désoxy-4 Pyridoxine, on peut tenter de vérifier que c'est bien le complexe 1-1 avec départ d'ion H^+ qui a été formé.

$$Kc = \frac{D \sum \varepsilon_1}{(C_A\varepsilon_1 - D)\ (C_M\varepsilon_1 - D)} \qquad \text{§ 2-2-1-3 Eq. 1}$$

Cette étude n'est possible qu'en dessous de pH= 5, car au delà on trouve des densités optiques supérieures à la quantité $\varepsilon_1 C_M$ = 0,17.

Application numérique avec λ = 380 nm

pH	D	$\sum 10^{-6}$	Kc_1
5	0,140	25,841	3,037 10^{-3}
4,9	0,115	35,947	2,265 " "
4,8	0,105	52,684	2,199 " "
4,7	0,090	78,100	2,284 " "
4,6	0,080	117,060	2,693 " "
4,5	0,070	177,040	3,189 " "
4,4	0,060	269,950	3,773 " "

On trouve pour Kc_1 une valeur non constante et différente de celle que nous aurions du obtenir (§ 2-3-1-4). L'hypothèse est à rejeter.

2ème Hypothèse : Formation d'un deuxième complexe de type 1-2 avec départ d'ion H^+.

D'après l'équation (46) du paragraphe 1-2-3-2 en faisant i = 2, on a

$$Kc_2 = \frac{\delta \sum' \left(\varepsilon_2 - (\varepsilon_1 + \frac{n_a}{U}) \right)}{(C_M(\varepsilon_2 - (\varepsilon_1 + \frac{n_a}{U})) - \delta) \ ((C_A - C_M)(\varepsilon_2 - (\varepsilon_1 + \frac{n_a}{U})) - \delta)} \quad (1)$$

Le complexe étant seul à absorber, il vient:

$n_a = 0 \qquad \delta = D - \varepsilon_1 C_M$ Eq. 35 § 1-2-2-2

$$Kc_2 = \frac{\delta \sum' \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \right)}{(C_M(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - \delta) \ ((C_A - C_M)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - \delta)} \quad (2)$$

Expression identique à celle du paragraphe (2-2-2-3 éq. 7) à condition de remplacer U par $\sum' = U(H^+)$ (1-2-3-2 éq. 45)

On a alors à résoudre l'équation :

$$x^2 (C_A C_M - C_M^2)(\sum'_2 \delta_2 - \sum'_1 \delta_1) - C_A \delta_1 \delta_2 (\sum'_2 - \sum'_1) x + \delta_1 \delta_2 (\delta_1 \sum'_2 - \delta_2 \sum'_1) = 0 \quad (3)$$

$x = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$

Application numérique à λ = 380 nm

pH	δ	$\sum' 10^{-6}$	x
5,4	0,080	6,520	3,6
5,3	0,050	8,916	

L'hypothèse est à rejeter, la valeur de x trouvée n'étant pas compatible avec les conditions expérimentales.

3ème hypothèse : Formation d'un complexe de type 2-3 avec départ d'ion H^+.

Le mode de calcul est le même que dans le cas de la Pyridoxine (§ 2-2-2-3 2éme hypothèse). Pour éviter d'avoir à résoudre une équation du troisième degré, nous sommes contraints de procéder à une approximation.

D'après l'équation 14 (§ 2-2-2-3) et en remplaçant U par $\sum' = U(H^+)$ on a

$$Kc = \frac{(\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1)\,\delta\,\sum'}{(C_M(\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1) - 2\delta)^2 (C_A - C_M)} \qquad (4)$$

Ce qui conduit à résoudre l'équation :

$$x^2 C_M{}^2(\delta_2 \sum'_2 - \delta_1 \sum'_1) - 4x C_M \delta_1 \delta_2 (\sum'_2 - \sum'_1) + 4\delta_1 \delta_2 (\sum'_2 \delta_1 - \sum'_1 \delta_2) = 0 \qquad (5)$$

Avec $x = \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1$

$\delta = D - \varepsilon_1 C_M$ Eq. 61 § 1-2-4-1

Application numérique à 380 nm

pH	D	δ	$\sum' 10^{-6}$	x
5,4	0,280	0,110	6,520	11,10
5,3	0,240	0,070	8,916	82,90
5,2	0,210	0,040	12,368	4,25
5,1	0,180	0,010	17,318	

L'hypothèse est à rejeter,la valeur de x trouvée dépend du pH.

4ème hypothèse : Formation d'un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+.

Les hypothèses concernant la formation d'un complexe de rang supérieur à un n'ayant pas abouti,il reste à envisager ce cas.

Il n'est plus alors nécessaire d'opérer en présence d'un grand excés de Désoxy-4 Pyridoxine,le complexe considéré étant de type 1-1.

Pour rendre cette expérimentation plus précise nous avons donc étudié le complexe formé lorsque les concentrations en cuivre et en Désoxy-4 Pyridoxine sont égales, ce qui permet d'obtenir davantage de complexe et de mesurer des densités optiques plus fortes. Nous reviendrons ensuite au cas d'un excés de Désoxy-4 Pyridoxine (v. p. 101).

2-3-3 ETUDE DU COMPLEXE LORSQUE LES CONCENTRATIONS DE CHACUNS DES CONSTITUANTS SONT EGALES.

2-3-3-1 MODE OPERATOIRE

On prépare les deux solutions suivantes : S_1 de pH = 2 et S_2 de pH = 5 .

	S_1	S_2
Désoxy-4 Pyridoxine 0,1 M dans HNO_3 0,2 N	20 ml	20 ml
$Cu(NO_3)_2$ 0,1 M	20 ml	20 ml
$NaNO_3$ M	12 ml	12 ml
HNO_3 N	4,6 ml	0
NaOH N	0	4,6 ml
Eau distillée bouillie	q.s. 100 ml	q.s.100 ml

Ces solutions ont une concentration en Désoxy-4 Pyridoxine et en cuivre de $2\ 10^{-2}$ M. Le complexe formé est de couleur jaune. Au-delà de pH = 5, on observe la formation d'un précipité jaunâtre.

2-3-3-2 RESULTATS QUALITATIFS

Ils sont identiques aux précédents (voir § 2-3-2-2).

2-3-3-3 RESULTATS QUANTITATIFS

En opérant à λ = 370 et à λ = 380 nm il vient :

pH	D_{370}	D_{380}	D_{370}/D_{380}
5	0,360	0,320	1,125
4,9	0,320	0,285	1,123
4,8	0,280	0,250	1,120
4,7	0,240	0,220	1,090
4,6	0,200	0,185	1,081
4,5	0,170	0,158	1,076

pH	D_{370}	D_{380}	D_{370}/D_{380}
4,4	0,143	0,133	1,075
4,3	0,120	0,113	1,062
4,2	0,099	0,092	1,076
4,1	0,082	0,076	1,079
4	0,067	0,063	1,064

L'examen des densités optiques pour λ = 370 et pour λ = 380 nm montre que leur rapport varie peu de pH = 4 à pH = 5.

1ère hypothèse : Formation d'un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+ .

Nous avons à résoudre l'équation suivante (§ 2-2-1-3 équation 5)

$$x^2(C_A C_M)\left(\frac{1}{D_1\sigma_1} - \frac{1}{D_2\sigma_2}\right) - x(C_A+C_M)\left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{\sigma_2}\right) + \frac{D_1}{\sigma_1} - \frac{D_2}{\sigma_2} = 0$$

Application numérique à λ = 380 nm

pH	D	σ	En couplant deux pH	
			pH	$x = \varepsilon'_1$
4,5	0,158	5,5989	4,3/4	120,70
4,4	0,133	6,7811	4,4/4,1	114,90
4,3	0,113	8,2704	4,5/4,2	127,11
4,2	0,092	10,1456		
4,1	0,076	12,5069		
4	0,063	13,4785		

$$\bar{x} = \varepsilon'_{1_{380}} = 120 \ \text{Mole}^{-1}\text{cm}^{-1}\ \ell$$

Application numérique à λ = 370 nm

pH	D	En couplant deux pH pH	$x = \varepsilon'_1$
4,5	0,170	4,5/4,2	138,6
4,4	0,143		
4,3	0,120	4,4/4,1	114,4
4,2	0,099		
4,1	0,082	4,3/4	125,3
4	0,067		

$$\bar{x} = \varepsilon'_{1_{370}} = 130 \quad \text{Mole}^{-1}\text{cm}^{-1}\ \ell$$

Calcul de la constante d'équilibre

pH	λ = 370 K'_{c_1}	λ = 380 K'_{c_1}
5	22,17	22,00
4,9	22,80	21,80
4,8	22,40	21,55
4,7	21,90	21,74
4,6	21,00	21,09
4,5	20,96	21,10
4,4	20,88	21,06
4,3	20,98	21,44
4,2	20,87	21,03
4,1	21,03	21,10
4	21,00	21,43

$$\bar{K}'_{c_1} = 21,3 \qquad \sigma = 0,68$$

Nous obtenons des valeurs indépendantes du pH pour les coefficients d'absorption moléculaire et pour la constante d'équilibre.

2-3-3-4 CONCLUSION

Le complexe Cuivre II- Désoxy-4 Pyridoxine, lorsque les concentrations des constituants sont égales, se forme suivant l'équilibre

$$AH + Cu^{2+} \rightleftharpoons AH\ Cu^{2+}$$

Les coefficients d'absorption moléculaire du complexe sont :

$$\varepsilon'_{l_{370}} = 130\ Mole^{-1}\ cm^{-1}\ \ell\ ,\quad \varepsilon'_{l_{380}} = 120\ Mole^{-1} cm^{-1}\ \ell$$

Ces coefficients sont bien dans le rapport des densités optiques : (§ 2-3-3-3)

$$\varepsilon'_{l_{370}} / \varepsilon'_{l_{380}} = 130/120 = 1,083$$

Constante d'équilibre

$$K'_{c_1} = 21,3$$

Il nous reste à voir si nous trouvons les mêmes résultats lorsque nous sommes en présence d'un excés de Désoxy-4 Pyridoxine.

2-3-4 RECHERCHE DU COMPLEXE DE TYPE 1-1 SANS DEPART D'ION H^+ EN PRESENCE D'UN EXCES DE DESOXY-4 PYRIDOXINE

Nous opérons dans les mêmes conditions que celles décrites au paragraphe 2-3-2-1.

Connaissant les coefficients d'absorption moléculaire du complexe il nous reste à vérifier que ceux-ci conduisent à une constante d'équilibre voisine de celle que nous venons de trouver.

$$K'_c = \frac{D\ \sigma\ \varepsilon'_1}{(C_A\varepsilon'_1 - D)(C_M\varepsilon'_1 - D)} \qquad \S\ 2\text{-}2\text{-}1\text{-}3\ \text{Eq. 4}$$

Calcul de la constante d'équilibre

pH	$\lambda = 370$ K'_{c_1}	$\lambda = 380$ K'_{c_1}
4,9	25,70	23,04
4,8	21,74	23,81
4,7	23,70	23,04
4,6	21,5	23,70
4,5	22,07	24,27

On peut dire que les valeurs sont voisines de celles déjà trouvées, compte tenu des conditions expérimentales ne permettant pas de mesurer des densités optiques très élevées (§ 2-3-2-3).

Il se forme donc un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+.

2-3-5 CONCLUSIONS

La Désoxy-4 Pyridoxine donne avec le cuivre II un complexe de type 1-1.

En présence d'un excés de cuivre, ce complexe se forme avec départ d'ion H^+ (§ 2-3-1-4).

En présence d'un excés de Désoxy-4 Pyridoxine, ou lorsque les concentrations des constituants du complexe sont égales, celui-ci se forme sans départ d'ion H^+ (§ 2-3-3-4).

2-4 CHAPITRE QUATRIEME

ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DU PYRIDOXAL

2-4-1 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE CUIVRE

2-4-1-1 MODE OPERATOIRE

Le Pyridoxal se présentant sous forme de chlorhydrate, ses solutions ont été traitées par le nitrate d'argent comme nous l'avons fait dans les cas précédents.

On prépare deux solutions : S_1 de pH = 2 et S_2 de pH = 4,1.

	S_1	S_2
Pyridoxal 0,1 M dans HNO_3 0,2 N	2 ml	2 ml
$Cu(NO_3)_2$ 0,1 M	40 ml	40 ml
Na NO_3 M	12 ml	12 ml
HNO_3 N	0,5 ml	0 ml
NaOH N	0 ml	0,5 ml
Eau distillée bouillie q.s.	100 ml	q.s.100 ml

Ces deux solutions ont une concentration en Pyridoxal de $2\ 10^{-3}$ M et en cuivre de $4\ 10^{-2}$ M.

En mélangeant des volumes variables de S_1 et S_2, on obtient des solutions différant uniquement par leur pH.

Le complexe formé est de couleur verte.Son étude n'est possible que jusqu'à pH = 4,1,car au-delà,il y a formation d'un précipité vert.

2-4-1-2 RESULTATS QUALITATIFS

L'étude spectrophotométrique du complexe montre que celui-ci présente deux zones d'absorption :

- La première se situe dans l'ultra-violet de 360 à 420 nm.
- La seconde se situe dans le visible de 700 à 800nm

De 700 à 800 nm,l'étude s'avère délicate en raison de l'absorption du nitrate cuivrique.
De 360 à 420 nm,l'étude est possible,mais elle est compliquée par l'absorption du Pyridoxal (Fig.13).

Cette difficulté nous a amené à opérer en présence d'un grand excés de cuivre,car cela nous permet de procéder à des approximations qui simplifient nettement le calcul.

2-4-1-3 RESULTATS QUANTITATIFS

Les courbes $D = f(\lambda)$ à différents pH montrent l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure de l'accroissement du pH (Fig.14).

Il n'est pas possible dans ce cas d'étudier le rapport des densités optiques car le Pyridoxal absorbe.

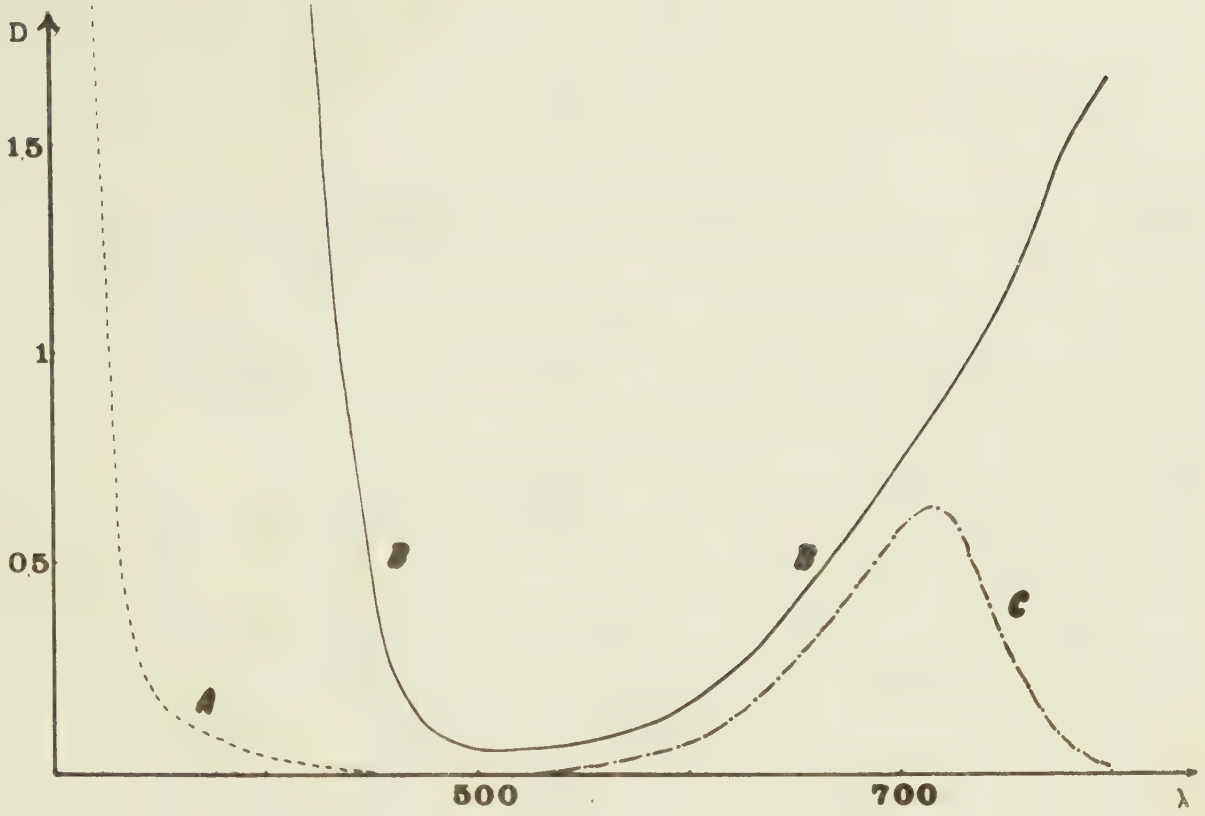


Fig. 13. D = f(λ). A = Pyridoxal (pH = 4,1)
B = Complexe (pH = 4,1) C = Nitrate Cuivrique

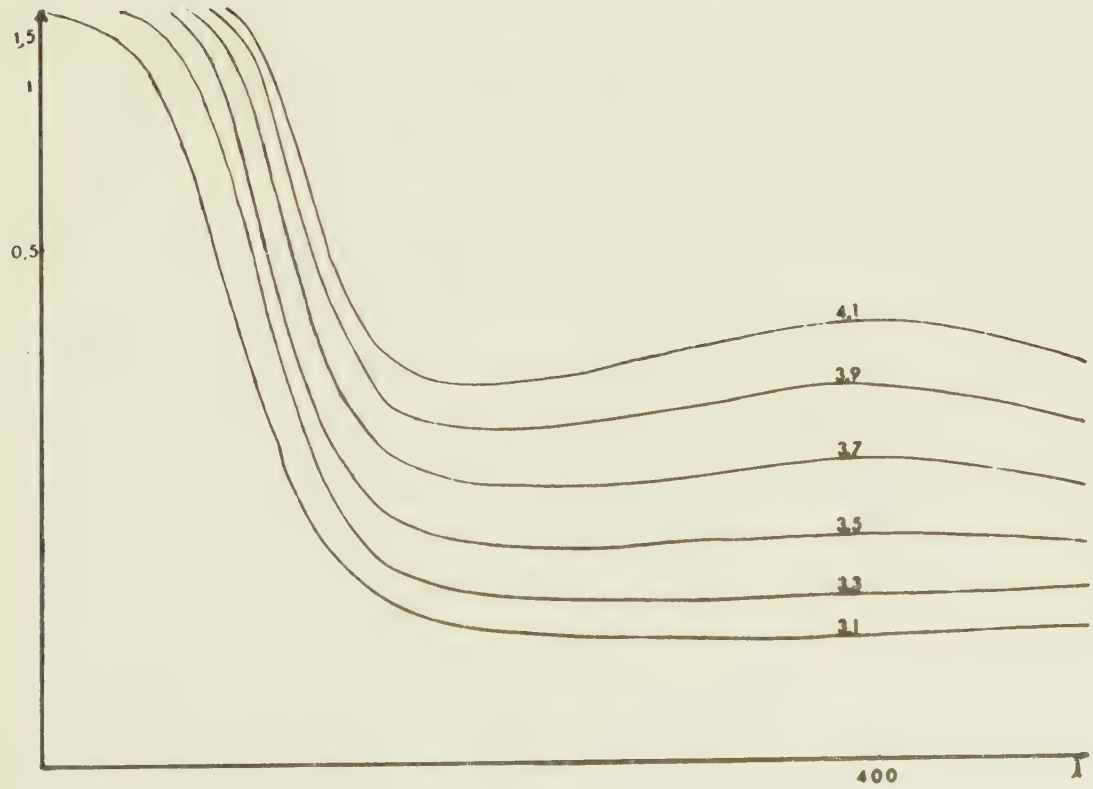


Fig. 14. D = f(λ) à différents pH.
Complexes du PYRIDOXAL (Excés de Cuivre)

Hypothèse : Formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+.

L'expression de la constante d'équilibre est donnée par l'équation (42) du paragraphe 1-2-3-1.

$$Kc_1 = \frac{\delta \sum (\varepsilon_1 - \eta)}{(C_M(\varepsilon_1 - \eta) - \delta)(C_A(\varepsilon_1 - \eta) - \delta)}$$

Avec $\eta = \frac{\eta_a}{U}$ Eq.17 § 1-2-2-1.

$\eta_m = 0$ le cuivre n'absorbant pas aux longueurs d'onde considérées.

$\eta_a = \varepsilon_{a_1}(U-1) + \varepsilon_{a2}$ Eq.13 § 1-2-2-1

D'après l'expérience, $\varepsilon_{a1} = 0$

D'où $\eta_a = \varepsilon_{a_2}$

D'autre part $\delta = D - C_A \frac{\varepsilon_{a2}}{U}$ Eq.19 § 1-2-2-1

La constante d'équilibre devient :

$$Kc_1 = \frac{\delta \sum (\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U})}{\left(C_M(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U}) - \delta_1\right)\left(C_A(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U}) - \delta\right)} \quad (1)$$

En opérant à deux pH différents, on a :

$$Kc_1 \frac{\delta_1 \sum_1 (\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U_1})}{\left(C_M(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U_1}) - \delta_1\right)\left(C_A(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U_1}) - \delta_1\right)} =$$

$$\frac{\delta_2 \sum_2 (\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U_2})}{\left(C_M(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U_2}) - \delta_2\right)\left(C_A(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U_2}) - \delta_2\right)}$$

Ceci nous conduit à résoudre une équation du troisième degré.

Afin d'éviter cette complication,nous avons effectué le calcul en procédant à une approximation qui nous a permis d'aboutir à une équation du premier degré.

Calcul théorique avec approximation.

Les équilibres à considérer sont les suivants:

$$AH_3^+ \rightleftharpoons AH_2 + H^+ \qquad Ka = \frac{(AH_2)(H^+)}{(AH_3^+)} = 0{,}13\ 10^{-3}$$

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+ \qquad (2)$$

Cet équilibre intervient peu dans la pratique, aussi il est possible de ne pas en tenir compte,ce qui revient à faire V = 1 (§ 1-2-2-1. Eq.7).

et $AH_2 + Cu^{2+} \rightleftharpoons AHCu^+ + H^+ \qquad Kc_1 = \frac{(AHCu^+)(H^+)}{(Cu^{2+})(AH_2)}$ (3)

Soient C_A et C_M les concentrations totales en pyridoxal et en cuivre :

$$C_A = (AH_3^+) + (AH_2) + (AHCu^+) \qquad (4)$$

$$C_M = (Cu^{2+}) + (AHCu^+) \qquad (5)$$

Etant donné le grand excés d'ions cuivriques dans le milieu, on peut négliger la concentration en complexe devant la concentration en ions Cu^{2+}, dans l'expression de C_M.
La densité optique s'écrit :

$$D = \varepsilon_{a2}\,(AH_2) + \varepsilon_1\,(AHCu^+) \qquad (6)$$

D'autre part d'après l'équation 6 du paragraphe 1-2-2-1. :

$$C_A = (AH_2)\,U + (AHCu^+) \qquad (7)$$

En résolvant ce système de deux équations à deux inconnues, on a :

$$(AH_2) = \frac{D - \varepsilon_1 C_A}{\varepsilon_{a2} - \varepsilon_1 U} \qquad (8)$$

$$(AHCu^+) = \frac{D U - \varepsilon_{a2} C_A}{U\varepsilon_1 - \varepsilon_{a2}} \qquad (9)$$

En reportant ces valeurs dans l'expression de la constante d'équilibre (équation 3) il vient :

$$Kc_1 = \frac{(D U - \varepsilon_{a2} C_A)(H^+)}{C_M (C_A \varepsilon_1 - D)} \qquad (10)$$

Soit en couplant deux pH :

$$\frac{(D_1 U_1 - \varepsilon_{a2} C_A)(H_1^+)}{C_M (C_A\varepsilon_1 - D_1)} = \frac{(D_2 U_2 - \varepsilon_{a2} C_A)(H_2^+)}{C_M (C_A\varepsilon_1 - D_2)} \qquad (11)$$

Posons

$$(H^+) DU = \phi \qquad (12)$$

On en déduit la valeur du coefficient d'absorption moléculaire :

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_{a2} C_A (D_1 (H_2^+) - D_2 (H_1^+)) + (D_2 \phi_1 - D_1 \phi_2)}{C_A \left((\phi_1 - \phi_2) - \varepsilon_{a2} C_A \left[(H_1^+) - (H_2^+) \right] \right)} \qquad (13)$$

Etude préliminaire : recherche des coefficients d'absorption moléculaires du pyridoxal.

λ = 370 nm

pH	D	ε_{a2}
5,5	0,145	74,25
5	0,140	75,40
4,5	0,120	74,60
4,3	0,108	74,80
4	0,085	75,20

$$\bar{\varepsilon}_{a2_{370}} = 75 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1}\ \ell$$

écart type σ = 0,54

λ = 380 nm

pH	D	ε_{a2}
5,5	0,160	81,94
5	0,150	80,77
4,5	0,130	80,81
4,3	0,115	79,66
4	0,090	79,61

$$\bar{\varepsilon}_{a2_{380}} = 80{,}55 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1}\ \ell$$

écart type σ = 0,97

Détermination des coefficients d'absorption moléculaire du complexe.

Application numérique à λ = 370 nm

pH	D	U	$\phi 10^{-3}$	ε_1
4,1	0,315	1,611	0,0403	202,0
4	0,290	1,769	0,0513	203,8
3,9	0,260	1,968	0,0644	189,0
3,8	0,230	2,219	0,0809	201,2
3,7	0,195	2,534	0,0906	201,7
3,6	0,160	2,932	0,1178	

$$\bar{\varepsilon}_{1_{370}} = 200 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \ell$$

écart type σ = 6

Application numérique à λ = 400 nm

pH	D	$\sigma 10^{-3}$	ε_1
4,1	0,370	0,0473	239,5
4	0,340	0,0601	257,9
3,9	0,300	0,0743	219,6
3,8	0,265	0,0932	222,5
3,7	0,220	0,1112	231,6
3,6	0,180	0,1326	

$$\bar{\varepsilon}_{1_{400}} = 234 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \ell$$

écart type σ = 15

Calcul de la constante d'équilibre.

pH	$\lambda = 370$	$\lambda = 400$
	Kc_1	Kc_1
4	$0,825 \cdot 10^{-2}$	$0,860\ 10^{-2}$
3,9	0,810 " "	0,800 " "
3,8	0,840 " "	0,830 " "
3,7	0,837 " "	0,800 " "
3,6	0,834 " "	0,800 " "

On trouve pour la constante d'équilibre une valeur indépendante du pH.

La moyenne est : $\bar{K}c_1 = 0,83\ 10^{-2}$

écart type $\sigma = 0,02 \times 10^{-2}$

L'hypothèse est à retenir.

2-4-1-4 CONCLUSION

Le complexe Cuivre II - Pyridoxal, formé en présence d'un excés de métal, se forme suivant l'équilibre.

$$AH_2 + Cu^{2+} \rightleftharpoons AHCu^{+} + H^{+}$$

Les coefficients d'absorption moléculaire du complexe sont :

$$\varepsilon_{l_{370}} = 200\ \text{Mole}^{-1}\text{cm}^{-1}\ \ell$$

$$\varepsilon_{l_{400}} = 234\ \text{Mole}^{-1}\text{cm}^{-1}\ \ell$$

La constante d'équilibre a pour valeur moyenne:

$$Kc_1 = 0,83\ 10^{-2}$$

2-4-2 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE PYRIDOXAL

2-4-2-1 MODE OPERATOIRE

Etant donné que le Pyridoxal absorbe même lorsqu'on étudie le complexe en présence d'un excés de cuivre, nous avons choisi un excés de Pyridoxal relativement faible.

On prépare deux solutions S_1 de pH = 2 et S_2 de pH = 4,9.

	S_1	S_2
Pyridoxal 0,1 M dans HNO_3 0,2 N	4 ml	4 ml
$Cu(NO_3)_2$ 0,1 M	2 ml	2 ml
$NaNO_3$ M	12 ml	12 ml
HNO_3 N	1,1 ml	0 ml
NaOH N	0 ml	1,1 ml
Eau distillée bouillie	q.s. 100 ml	q.s.100 ml

Les solutions de Pyridoxal ont été ici aussi traitées par le nitrate d'argent,afin d'obtenir du nitrate de Pyridoxal.

L'ordre dans lequel on opère a une importance capitale. En effet nous avons constaté que si l'on met dans la solution S_2 la soude "N" immédiatement après le Pyridoxal,il y a comme prévu apparition d'une coloration jaune. Mais l'adjonction du cuivre n'entraine pas la formation d'un complexe.

Par contre,si l'on ajoute la soude après Cu^{2+}, on note l'apparition d'un complexe dont la couleur jaune se superpose à celle du Pyridoxal.

Les solutions S_1 et S_2 ont une concentration en Pyridoxal de 4 10^{-3} M et en cuivre de 2 10^{-2} M.

En mélangeant des volumes variables de S_1 et S_2, on obtient des solutions différant uniquement par leur pH.

Le complexe formé est de couleur jaune.Son étude n'est possible que jusqu'à pH = 4,9,car, au-delà,il y a formation d'un précipité jaunâtre.

2-4-2-2 RESULTATS QUALITATIFS

L'étude spectrophotométrique du complexe montre que celui-ci présente deux zones d'absorption (Fig.15):

La première dans le proche ultra-violet de λ = 360 à λ = 420 nm.

La seconde dans le visible de λ = 700 à λ = 800 nm.

Dans le visible l'étude ne s'avère pas possible car le maximum d'absorption se situe au-delà de λ = 800 nm.

Dans le proche ultra-violet l'étude apparaît comme extrèmement délicate car le Pyridoxal absorbe plus que le complexe.

Les courbes D = f(pH) montrent l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure que le pH s'élève (Fig.16).

2-4-2-3 RESULTATS QUANTITATIFS

Il n'est pas possible d'étudier le rapport des densités optiques à deux longueurs d'onde différentes car le Pyridoxal absorbe.

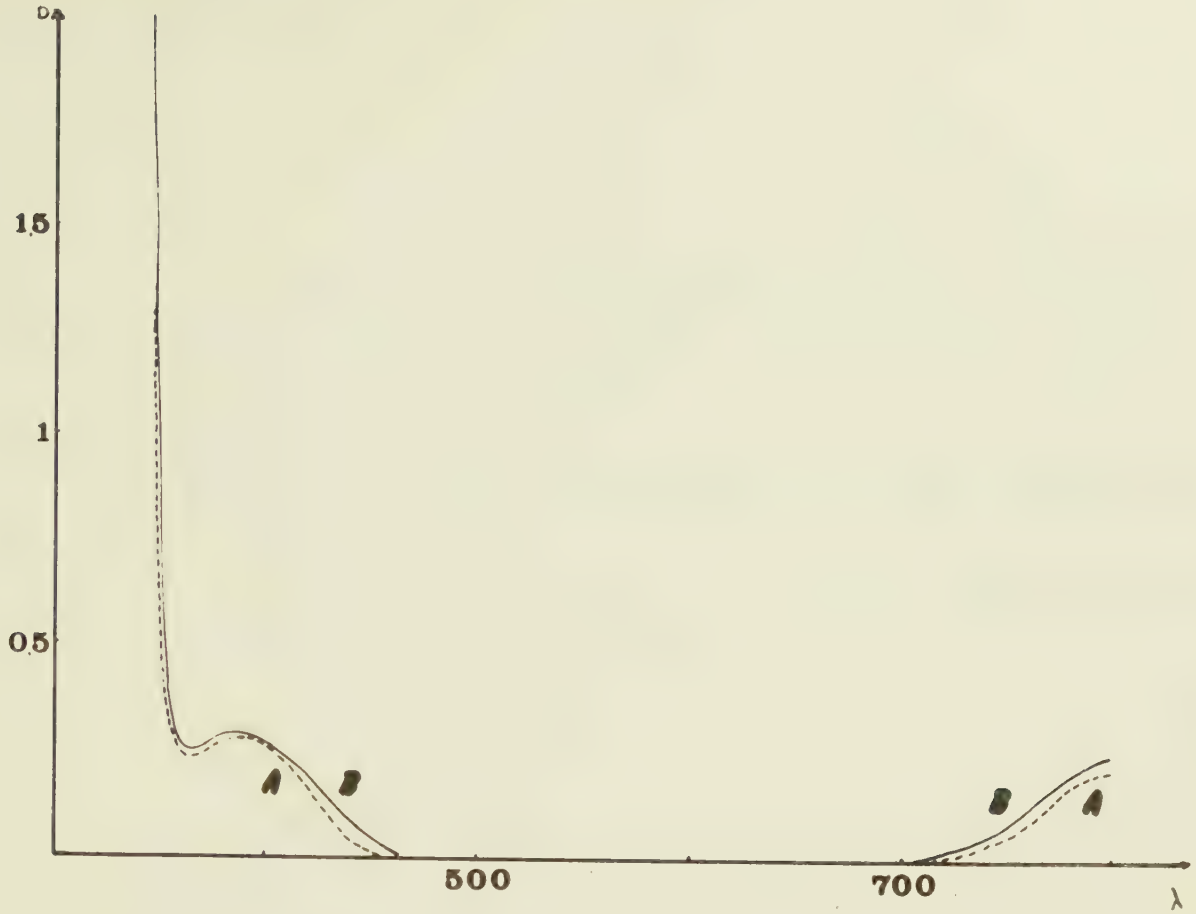


Fig. 15 D = f(λ)_ A = Pyridoxal(pH=4,9)_ B = Complexe(pH=4,9)

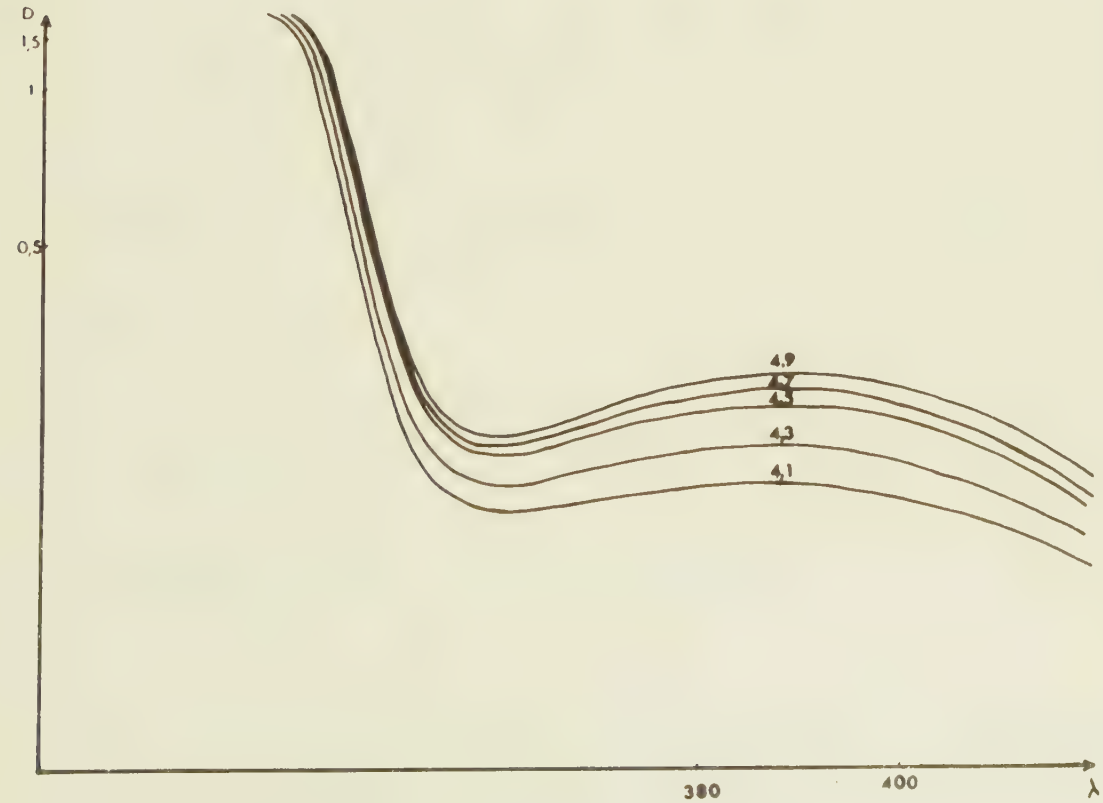


Fig. 16 D = f(λ) à différents pH
Complexe du Pyridoxal_(Excés de Pyridoxal)_

Nous avons tout d'abord cherché à vérifier si le complexe formé était le même que celui obtenu en présence d'un excés de cuivre.

Hypothèse ; Formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+.

Nous connaissons la valeur du coefficient d'absorption moléculaire du complexe à λ = 400 nm.

$$\varepsilon_{1_{400}} = 234 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \ell \quad \S\ 2\text{-}4\text{-}1\text{-}4.$$

En utilisant cette donnée pour calculer la constante d'équilibre du complexe formé en présence d'un excés de Pyridoxal,on peut tenter de vérifier que c'est bien le complexe 1-1 avec départ d'ion H^+ qui a été formé.

$$Kc_1 = \frac{\delta \sum (\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U})}{(C_M(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U}) - \delta)(C_A(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{a2}}{U}) - \delta))} \qquad \text{Eq.1}$$

$\S\ 2\text{-}4\text{-}1\text{-}3.$

Calcul de la constante d'équilibre à λ = 400 nm

Lors de ce calcul,il est nécessaire d'utiliser la quantité

$$\delta = D - C_A \frac{\varepsilon_{a2}}{U} \qquad \S\ 2\text{-}4\text{-}1\text{-}3$$

Or δ s'avère être négatif ce qui conduit à une constante d'équilibre < O .

Cette hypothèse est donc à rejeter.

2-4-2-4 CONCLUSION

On peut dire qu'en présence d'un excés de Pyridoxal,le complexe formé est différent de celui formé en présence d'un excés de cuivre.

Les conditions expérimentales délicates , dues au fait que le Pyridoxal absorbe davantage que le complexe, ne permettent pas de faire une étude plus approfondie.

2-5 CHAPITRE CINQUIEME

ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA PYRIDOXAMINE

2-5-1 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE CUIVRE

2-5-1-1 MODE OPERATOIRE

La Pyridoxamine se présentant sous forme de dichlorhydrate, ses solutions ont été traitées par le nitrate d'argent comme nous l'avons fait pour les trois molécules précédentes.

On prépare deux solutions S_1 de pH = 2 et S_2 de pH = 3,5.

	S_1	S_2
Pyridoxamine 0,1 M dans HNO_3 0,2 N	20 ml	20 ml
$Cu(NO_3)_2$ 0,1 M	200 ml	200 ml
$NaNO_3$	60 ml	60 ml
HNO_3 N	7 ml	0 ml
NaOH N	0 ml	7 ml
Eau distillée bouillie q.s.	500 ml	q.s. 500 ml

Ces deux solutions ont une concentration en Pyridoxamine de 4 10^{-3} M et en cuivre de 4 10^{-2} M.

En mélangeant des volumes variables de S_1 et S_2, on obtient des solutions différant uniquement par leur pH.

Le complexe formé est de couleur verte. Son étude n'est possible que jusqu'à pH = 3,5 car au delà, il y a formation d'un précipité verdâtre.

2-5-1-2 RESULTATS QUALITATIFS

L'étude spectrophotométrique du complexe montre que celui-ci présente deux zones d'absorption (Fig.17).

La première se situe dans le visible et on note un maximum d'absorption à λ = 763 nm.

La deuxième se situe dans le proche ultra-violet (360 < λ < 500 nm).

Lorsque λ = 360 nm la Pyridoxamine commence à absorber.

Les courbes D = f(λ) à différents pH montrent l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure de l'accroissement du pH (Fig.18,19).

2-5-1-3 RESULTATS QUANTITATIFS

En mesurant les densités optiques pour λ = 390 et λ = 400 nm on obtient :

pH	D_{390}	D_{400}	D_{390}/D_{400}
3,5	0,620	0,430	1,442
3,3	0,520	0,360	1,444
3,1	0,380	0,270	1,407
2,9	0,245	0,180	1,361
2,7	0,160	0,120	1,333

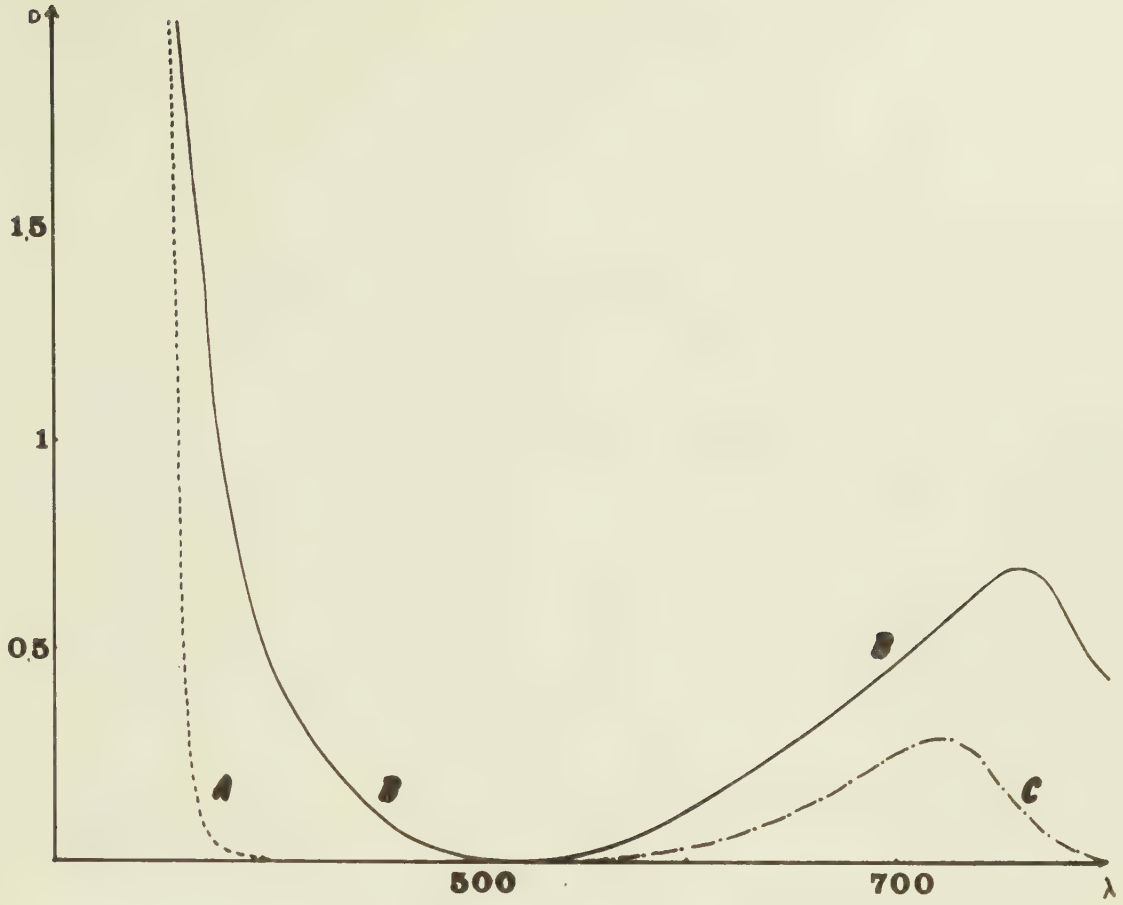


Fig. 17 D = f(λ) A = Pyridoxamine (pH = 3,5)
B = complexe (pH = 3,5) C = Nitrate cuivrique

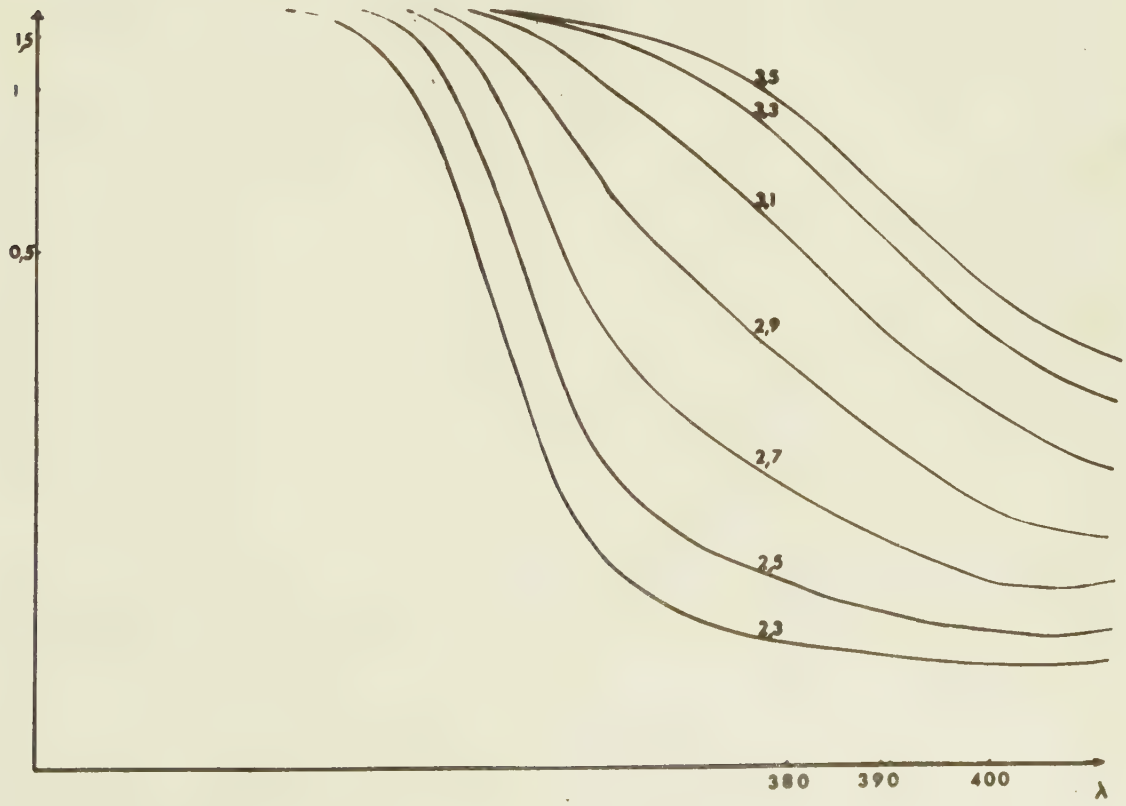


Fig. 18 D = f(λ) à différents pH_Ultra-violet_
Complexes de la PYRIDOXAMINE (Excés de Cuivre)

Le rapport des densités optiques varie peu pour $2,7 < pH < 3,5$, ce qui indique la présence d'un seul complexe pour cette zone de pH.

Dans l'étude qui va suivre nous allons utiliser les mesures faites à $\lambda = 390$ et aussi celle obtenues à $\lambda = 763$ nm afin de mettre à profit les deux zones d'absorption du complexe.

En raison de l'absorption du nitrate de cuivre à $\lambda = 763$ nm, les densités optiques D_{763} ne peuvent être dans un rapport constant avec D_{390}.

1ère hypothèse : Formation d'un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+.

Nous avons à résoudre l'équation (§ 2-2-1-3 équation 5) :

$$x^2 (C_A C_M \left(\frac{1}{D_1 \sigma_1} - \frac{1}{D_2 \sigma_2} \right) - x (C_A + C_M) \left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{\sigma_2} \right) + \frac{D_1}{\sigma_1} - \frac{D_2}{\sigma_2} = 0$$

Application numérique à $\lambda = 390$ nm

pH	D	U	$x = \varepsilon_1$
3,5	0,620	1,7413	771,80
3,3	0,520	2,1749	21,30
3,1	0,380	2,8621	15,60
2,9	0,245	3,9512	9,67
2,7	0,160	5,6773	

La valeur trouvée pour ε_1 dépend du pH; l'hypothèse est à rejeter.

2ème hypothèse : Formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+.

- Etude à λ = 390 nm

Il faut résoudre l'équation (§ 2-2-1-3. éq.3)

$$x^2(C_A C_M)\left(\frac{1}{D_1\sum_1}-\frac{1}{D_2\sum_2}\right)-x\,(C_A+C_M)\left(\frac{1}{\sum_1}-\frac{1}{\sum_2}\right)+\frac{D_1}{\sum_1}-\frac{D_2}{\sum_2}=0$$

Application numérique à λ = 390 nm

pH	D	$\sum 10^{-3}$	$x = \varepsilon_1$
3,5	0,620	0,5506	194,0
3,3	0,520	1,0900	200,5
3,1	0,380	2,2734	183,0
2,9	0,245	4,9742	

Ce qui conduit à $\bar{x} = \varepsilon_1 = 195$ Mole^{-1}cm^{-1} ℓ

Calcul de la constante d'équilibre

λ = 390 nm

pH	D	Kc_1
3,5	0,620	5,81 10^{-2}
3,3	0,520	5,85 " "
3,1	0,380	5,68 " "
2,9	0,245	5,88 " "

Nous obtenons pour la constante d'équilibre une valeur moyenne :

$$\bar{K}c_1 = 5{,}81\ 10^{-2}$$

avec pour écart type 0,09 x 10^{-2}

- Etude à λ = 763 nm.

Adaptation du calcul général à ce cas particulier.

L'étude dans le visible s'avère un peu compliquée à cause de l'absorption du nitrate cuivrique.

D'après l'équation 40 du paragraphe 1-2-3-1., il vient, compte tenu du fait que la molécule organique n'absorbe pas :

$$\eta_a = O \qquad \eta_m = \varepsilon_{m1} + \varepsilon_{m2}\ (V-1) \quad \text{éq.14 § 1-2-2-1.}$$

$$\eta = \frac{\eta_m}{V} \quad \text{éq.17} \quad \text{§ 1-2-2-1}$$

$$\delta = D - C_M \frac{\eta_m}{V} \quad \text{éq.19} \quad \text{§ 1-2-2-1}$$

$$Kc_1 = \frac{\delta \sum (\varepsilon_1 - \frac{\eta_m}{V})}{(C_M(\varepsilon_1 - \frac{\eta_m}{V}) - \delta)(C_A(\varepsilon_1 - \frac{\eta_m}{V}) - \delta)} \qquad (1)$$

Cependant, comme nous l'avons vu, l'équilibre suivant intervient peu dans la pratique :

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+ \quad \text{éq.2} \quad \text{§ 2-4-1-3.}$$

On peut, en première approximation, négliger cet équilibre, ce qui revient à faire $\eta_m = \varepsilon_{m1}$ et V = 1.

L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$Kc_1 = \frac{\delta \sum (\varepsilon_1 - \varepsilon_{m1})}{(C_M(\varepsilon_1 - \varepsilon_{m1}) - \delta)(C_A(\varepsilon_1 - \varepsilon_{m1}) - \delta)} \qquad (2)$$

Avec $\delta = D - C_M \varepsilon_{m1}$ (3)

Posons $\varepsilon_1 - \varepsilon_{m1} = x$ (4)

On est conduit à résoudre l'équation suivante:

$$x^2(C_A C_M)\left(\frac{1}{\delta_1 \sum_1} - \frac{1}{\delta_2 \sum_2}\right) - x\,(C_A+C_M)\left(\frac{1}{\sum_1} - \frac{1}{\sum_2}\right) + \frac{\delta_1}{\sum_1} - \frac{\delta_2}{\sum_2} = 0$$

Application numérique à λ = 763 nm

La valeur de ε_{m1} déterminée expérimentalement est : 3 $Mole^{-1}cm^{-1}$ ℓ.

pH	D	δ	$\sum 10^{-3}$	$x = \varepsilon_1 - \varepsilon_{m1}$
3,5	0,700	0,58	0,5506	180
3,3	0,610	0,49	1,0901	183
3,1	0,460	0,34	2,2734	186
2,9	0,340	0,22	4,9742	

En prenant $\bar{x}$ = 180 on en déduit la valeur de ε_1 =

$$\varepsilon_1 = 183\ Mole^{-1}cm^{-1}\ \ell$$

Calcul de la constante d'équilibre

pH	Kc_1
3,5	6,21 10^{-2}
3,3	6,25 " "
3,1	5,35 " "
2,9	5,65 " "

On trouve une valeur de Kc_1 moyenne voisine de celle trouvée à λ = 390 nm

$$\bar{K}c_1 = 5,85\ 10^{-2}$$

avec pour écart type : 0,44 x 10^{-2}.

2-5-1-4 CONCLUSION

Le complexe Cuivre II Pyridoxamine,étudié en présence d'un excés de cuivre, se forme suivant l'équilibre :

$$AH_2^+ + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuAH^{2+} + H^+$$

Les coefficients d'absorption moléculaire du complexe sont :

$$\varepsilon_{1_{390}} = 195 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1} \ \ell$$

$$\varepsilon_{1_{763}} = 183 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1} \ \ell$$

La constante d'équilibre est :

$$Kc_1 = 5,83 \ 10^{-2}$$

Une étude faite lorsque l'excés de cuivre est moins grand ($C_M=2C_A$) a donné des résultats identiques.

2-5-2 ETUDE EN PRESENCE D'UN EXCES DE PYRIDOXAMINE

2-5-2-1 MODE OPERATOIRE

On prépare deux solutions S_1 de pH = 2 et S_2 de pH = 6,1.

	S_1	S_2
Pyridoxamine O,1 M dans HNO_3 O,2 N	40 ml	40 ml
$Cu(NO_3)_2$ O,1 M	2 ml	2 ml
$NaNO_3$ M	12 ml	12 ml
HNO_3 N	12 ml	0 ml
NaOH N	0 ml	12 ml
Eau distillée bouillie q.s.	100 ml	q.s. 100 ml

Ces deux solutions ont une concentration en Pyridoxamine = 4 10^{-2} M et en cuivre = 2 10^{-3} M.

En mélangeant des volumes variables de S_1 et S_2, on obtient des solutions qui diffèrent uniquement par leur pH.

Le complexe formé est de couleur vert émeraude. Son étude n'est possible que pour des pH inférieurs à 6,1, car au delà il y a formation d'un précipité vert.

2-5-2-2 RESULTATS QUALITATIFS

L'étude spectrophotomètrique du complexe montre une zone d'absorption de λ = 730 à λ = 810 nm. On assiste à un déplacement du maximum d'absorption de pH = 2,9 à pH = 6,1, preuve de l'existence d'un équilibre entre deux complexes.

Les courbes D = f(λ) à différents pH montrent l'augmentation de la densité optique au fur et à mesure de l'accroissement du pH. (Fig 20).

L'existence du maximum d'absorption caractéristique du complexe nous a incité à faire nos mesures dans cette zone de spectre, contrairement au choix fait précédemment pour les autres molécules.

2-5-2-3 RESULTATS QUANTITATIFS

En mesurant les densités optiques à λ = 780 et à λ = 790 nm on obtient :

pH	D_{780}	D_{790}	D_{780}/D_{790}
6,1	0,690	0,710	0,970
5,9	0,660	0,660	1,000
5,7	0,640	0,630	1,016
5,5	0,630	0,615	1,024
5,3	0,620	0,600	1,033
5,1	0,610	0,585	1,043

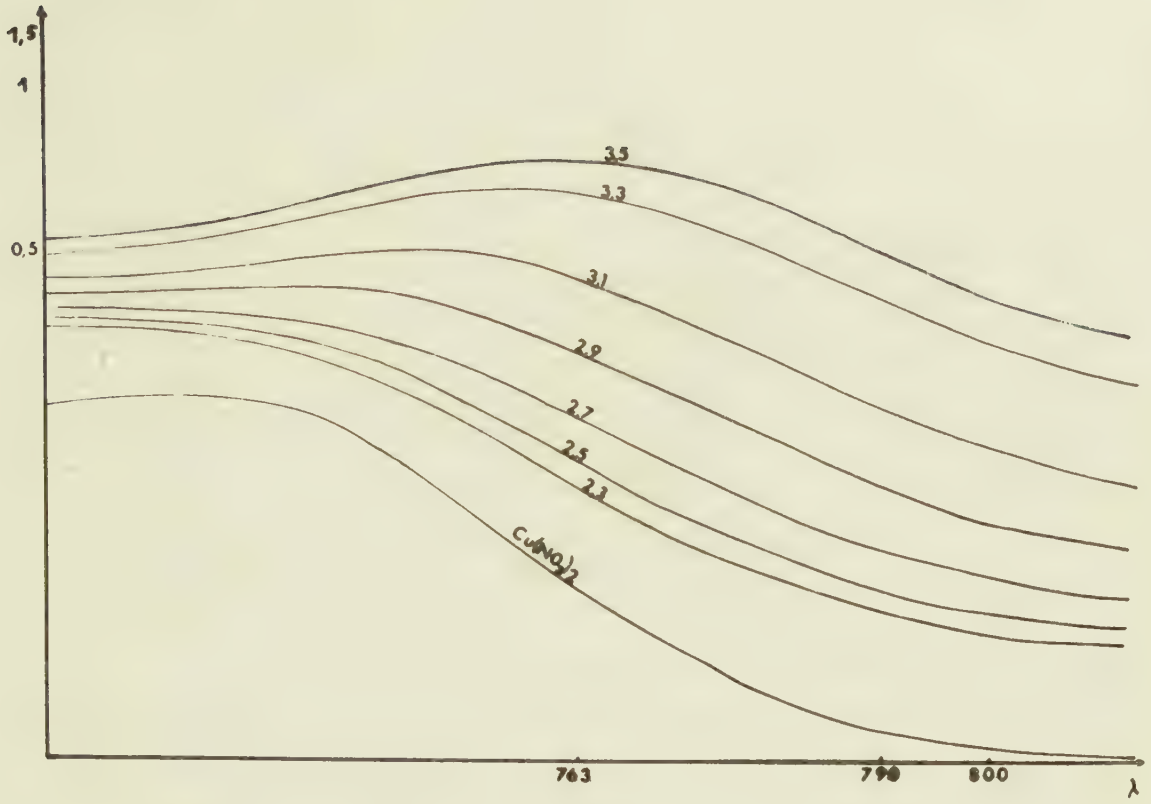


Fig.19 D = f(λ) à différents pH.- visible
Complexe de la PYRIDOXAMINE (Excés de cuivre)

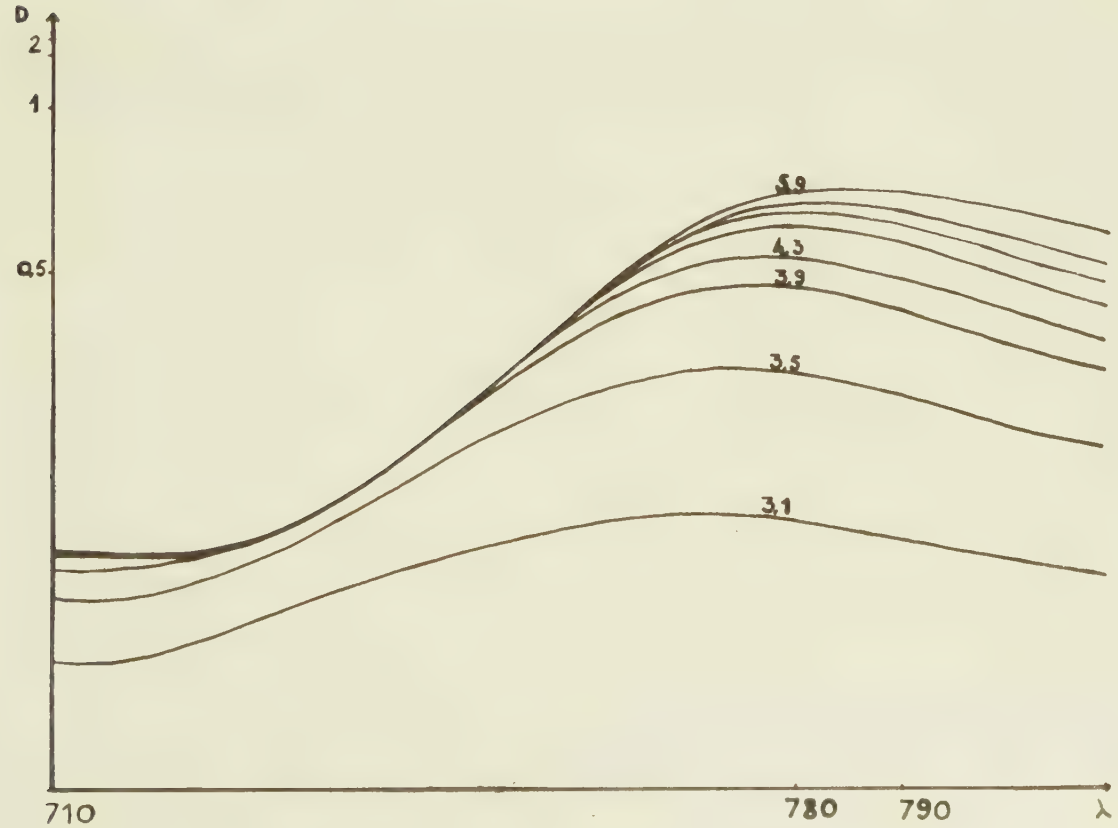


Fig. 20 D = f(λ) à différents pH.
Complexe de la PYRIDOXAMINE (Excés de Pyridoxamine)

pH	D_{780}	D_{790}	D_{780}/D_{790}
4,9	0,600	0,560	1,071
4,7	0,580	0,540	1,074
4,5	0,560	0,520	1,077
4,3	0,535	0,500	1,070
4,1	0,510	0,470	1,085
3,9	0,480	0,440	1,091

L'augmentation régulière du rapport des densités optiques montre que nous ne nous trouvons pas en présence d'un seul complexe.

L'étude à λ = 780 et λ = 790 nm implique la recherche des coefficients d'absorptions moléculaire du premier complexe à ces longueurs d'onde.

Etude préliminaire : détermination des coefficients d'absorption moléculaire du premier complexe .

Pour un pH donné,nous avons :

$$\text{à } \lambda' \quad (CuAH^{2+}) = \frac{\delta}{\varepsilon_{1\lambda'} - \varepsilon_{m1\lambda'}} \qquad \text{Eq. 20 § 1-2-2-1}$$

$$\text{à } \lambda'' \quad (CuAH^{2+}) = \frac{\delta''}{\varepsilon_{1\lambda''} - \varepsilon_{m_{1\lambda''}}}$$

Avec $\delta' = D' - C_M \varepsilon_{m_{1\lambda'}}$ Eq.3 § 2-5-1-3

$\delta'' = D'' - C_M \varepsilon_{m_{1\lambda''}}$

Connaissant $\varepsilon_{1_{763}}$ (voir § 2-5-1-4),on en déduit $(CuAH^{2+})$ ce qui permet de calculer $\varepsilon_{1\lambda''}$.

Application à λ = 780 nm

$\varepsilon_{l_{763}} = 183$ Mole^{-1}cm^{-1} ℓ

$\varepsilon_{ml_{763}} = 3$ $\quad$ $\varepsilon_{ml_{780}} \cong 1$

pH	D_{763}	δ_{763}	$(CuAH^{2+})$ 10^{-3}
3,5	0,700	0,580	3,22
3,3	0,610	0,490	2,72
3,1	0,445	0,325	1,80
2,9	0,340	0,220	1,22
2,7	0,265	0,145	0,80

pH	D_{780}	δ_{780}	$\varepsilon_{l_{780}}$
3,5	0,590	0,550	171,8
3,3	0,495	0,455	168,3
3,1	0,345	0,305	170,4
2,9	0,245	0,205	169,0
2,7	0,180	0,140	172,8

$\varepsilon_{l_{780}} = 170$ Mole^{-1}cm^{-1} ℓ

avec pour écart type $\sigma = 2$

Application à λ = 790 nm

$$\varepsilon_{ml_{790}} \simeq 0$$

pH	$(CuAH^{2+})$	D_{790}	$\varepsilon_{l_{790}}$
3,5	3,22	0,50	149,0
3,3	2,72	0,42	147,0
3,1	1,80	0,28	144,0
2,9	1,22	0,20	147,5
2,7	0,80	0,14	149,0

$$\bar{\varepsilon}_{l_{790}} = 147 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \ell$$

avec pour écart type σ = 2

Recherche de l'existence du premier complexe en présence d'un excés de Pyridoxamine.

Nous avons tout d'abord recherché la présence du premier complexe à l'état pur dans les bas pH.

En supposant que tout le cuivre est complexé il vient :

$$D_{780} = \varepsilon_{l_{780}} \; C_M = 170 \; 2 \; 10^{-3} = 0,34$$

Le premier complexe à l'état pur ne peut donc exister que pour des densités optiques inférieures à 0,34, c'est à dire pour pH < 3,3.

Un calcul de la constante d'équilibre,effectué à λ = 780 nm et à pH = 3,1, en prenant ε_l = 170 (valeur que nous venons de déterminer) a donné les résultats suivants :

pH	D	Kc_1
3,1	0,17	$5,83 \; 10^{-2}$

Nous obtenons pour Kc_1 une valeur voisine de celle déja trouvée (§ 2-5-1-4).

Il semble donc que le premier complexe se retrouve à l'état pur pour des pH < 3,3.

1ère hypothèse : Formation d'un complexe de type 1-2 avec départ d'ion H^+.

La Pyridoxamine se trouvant en grand excés dans le milieu,on peut procéder à une approximation. On évite ainsi d'avoir à résoudre une équation du troisième degré.

Comme nous l'avons établi au paragraphe 2-3-2-3, nous aboutissons à l'équation suivante :

$$x^2(C_AC_M-C_M^2)(\sum'_2\delta_2-\sum'_1\delta_1)-C_A\delta_1\delta_2(\sum'_2-\sum'_1)x+\delta_1\delta_2(\delta_1\sum'_2-\delta_2\sum'_1)=0$$

Avec :

$$x = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

Application numérique à λ = 780 nm.

pH	D	U	$\sum' 10^{-6}$	δ	x
5,9	0,660	1,002951	1,2627	0,320	180,7
5,7	0,640	1,006677	2,0043	0,300	159,2
5,5	0,620	1,007413	3,1850	0,290	154,3
5,3	0,620	1,011750	5,0710	0,280	152,1
5,1	0,610	1,018620	8,0910	0,270	144,3
4,9	0,600	1,029510	12,9620	0,260	150,9
4,7	0,580	1,046770	20,8330	0,240	140,5
4,5	0,560	1,074130	23,9640	0,220	137,5
4,3	0,535	1,11750	56,0090	0,195	124,7
4,1	0,510	1,18620	94,2200	0,170	

Nous assistons à une décroissance régulière de la valeur de x, donc la valeur de ε_2 dépend du pH : l'hypoyhèse est à rejeter.

2ème hypothèse : Formation d'un complexe de type 2-3 avec départ d'ion H^+.

Ici encore,nous pouvons procéder à une approximation. On évite d'avoir à résoudre une équation du troisième degré et on obtient (§ 2-3-2-3. Eq. 5):

$$x^2 C_M^2 (\delta_2 \Sigma'_2 - \delta_1 \Sigma'_1) - 4x C_M \delta_1 \delta_2 (\Sigma'_2 - \Sigma'_1) + 4\delta_1 \delta_2 (\Sigma'_2 \delta_1 - \Sigma'_1 \delta_2) = 0$$

$$x = \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1$$

Application numérique à λ = 780 nm

pH	D	δ	x
5,7	0,640	0,300	342,0
5,5	0,630	0,290	330,0
5,3	0,620	0,280	322,0
5,1	0,610	0,270	311,0
4,9	0,600	0,260	351,6
4,7	0,580	0,240	330,1
4,5	0,560	0,220	339,2
4,3	0,535	0,195	313,5
4,1	0,510	0,170	324,7
3,9	0,480	0,140	

On trouve une valeur de x moyen = 335
Ce qui donne ε_2 = 676 $Mole^{-1} cm^{-1}$ ℓ

avec pour écart type σ = 17

Application numérique à λ = 790 nm

pH	D	δ	x
5,7	0,630	0,336	400,0
5,5	0,615	0,321	385,5
5,3	0,600	0,306	369,6
5,1	0,585	0,291	409,6
4,9	0,560	0,266	357,0
4,7	0,540	0,246	398,6
4,5	0,520	0,226	315,3
4,3	0,500	0,206	356,0
4,1	0,470	0,176	327,6
3,9	0,440	0,146	

Ce qui donne une valeur de x moyen = 356

$$\varepsilon_2 = 650 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1}\ \ell$$

avec pour écart type σ = 34.

Calcul de la constante d'équilibre.

Nous avons adopté pour la présentation de ce calcul la même disposition que dans les cas précédents (Voir § 2-2-1-3).

pH	λ = 780 Kc_2	λ = 790 Kc_2
5,3	1,034	1,450
5,1	1,140	1,305
4,9	1,321	0,997
4,7	1,221	0,992
4,5	1,245	1,064
4,3	1,228	1,202
4,1	1,297	1,199

Nous trouvons pour la constante d'équilibre une valeur indépendante du pH quelle que soit la longueur d'onde :

$$Kc_2 = 1,165$$

avec comme écart type $\sigma = 0,157$

L'hypothèse est donc à retenir.

A la suite des résultats obtenus,nous avons procédé à deux vérifications.

Première vérification : Calcul de la concentration totale en cuivre.

Soit C_M la concentration totale en cuivre.

$$C_M = (CuAH^{2+}) + 2(Cu_2(AH)_3^{4+}) \quad \S\ 1\text{-}2\text{-}4\text{-}1.\ Eq.49$$

$$D = \varepsilon_1(CuAH^{2+}) + \varepsilon_2(Cu_2(AH)_3^{4+}) \quad Eq.\ 58$$

$$(Cu_2(AH)_3^{4+}) = \frac{\delta}{\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1} \quad Eq.\ 62$$

On en déduit la valeur de $(CuAH^{2+}) = \dfrac{D - \varepsilon_2(Cu_2(AH)_3^{2+})}{\varepsilon_1}$

On peut ensuite calculer la concentration totale en cuivre et la comparer à la quantité de cuivre introduite dans les solutions servant à la préparation du complexe.

Application numérique à λ = 780 nm

Compte-tenu des valeurs de D et de δ mentionnées dans le tableau de la page 127, on obtient les résultats suivants

pH	$(Cu_2(AH)_3^{4+})$	$(CuAH)^{2+}$	C_M
5,7	0,0896 10^{-2}	0,0199 10^{-2}	1,991 10^{-3}
5,5	0,0866 " "	0,0264 " "	1,996 " "
5,3	0,0836 " "	0,0323 " "	1,995 " "
5,1	0,0806 " "	0,0381 " "	1,993 " "
4,9	0,0776 " "	0,0586 " "	2,138 " "
4,7	0,0716 " "	0,0563 " "	1,995 " "
4,5	0,0657 " "	0,0680 " "	1,994 " "
4,3	0,0582 " "	0,0833 " "	1,997 " "
4,1	0,0507 " "	0,0979 " "	1,993 " "
3,9	0,0418 " "	0,1155 " "	1,991 " "

Nous trouvons une valeur de C_M voisine de celle introduite en solution (§ 2-5-2-1.) = 2 10^{-3} M.

Deuxième vérification : Calcul de la constante d'équilibre à partir des concentrations respectives en complexe

$$Kc_2 = \frac{(Cu_2(AH)_3^{4+})(H^+)}{(CuAH^{2+})(AH_2^+)}$$

Nous venons de calculer au cours de la première vérification les concentrations de chacun des deux complexes.

La valeur de (AH_2^+) est donnée par l'équation 54 du paragraphe 1-2-4-1.

$$(AH_2^+) = \frac{C_A - C_M - (Cu_2(AH)_3^{2+})}{U}$$

On peut alors déterminer la constante d'équilibre et ceci sans aucune approximation.

Application numérique à λ = 780 nm

pH	Kc_2
5,7	1,225
5,5	1,066
5,3	1,093
5,1	1,208
4,9	0,777
4,7	1,262
4,5	1,292
4,3	1,359
4,1	1,329
3,9	1,359

Nous trouvons une valeur moyenne de Kc_2 = 1,167 et voisine de celle déjà calculée.

2-5-2-4 CONCLUSION

Le complexe Cuivre II- Pyridoxamine étudié en présence d'un excés de cette dernière,se forme suivant l'équilibre

$$2\ (CuAH^{2+}) + AH_2^+ \rightleftharpoons (Cu_2(AH)_3)^{2+} + H^+$$

Les coefficients d'absorption moléculaire du complexe sont :

$$\varepsilon_{2_{780}} = 676 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \ell$$

$$\varepsilon_{2_{790}} = 650 \text{ Mole}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \ell$$

La constante d'équilibre a pour valeur :

$$Kc_2 = 1,165$$

Ces résultats ne correspondent pas à ceux trouvés par WILLIAMS et NEILANDS (35) d'une part, et GUSTAFSON et MARTELL(11) d'autre part. Ces auteurs ont conclu à la présence d'un complexe de type 1-2,mais ils ont opéré par potentiométrie et dans des conditions opératoires différentes des notres. En outre nous n'avons pas pu comparé les valeurs des constantes d'équilibre données par GUSTAFSON et MARTELL à nos valeurs,car ils ont exprimé leur constante d'équilibre sans faire intervenir d'ion H^+.

2-6 RECAPITULATION DES RESULTATS OBTENUS

Avant d'effectuer cette récapitulation,il convient de noter que nous avons souvent rencontré des difficultés pour trouver des conditions expérimentales favorables pour l'étude de ces complexes.

En effet, la plupart du temps,nous n'avons pas obtenu le spectre d'absorption complet du complexe. C'est uniquement dans le cas de la Pyridoxamine que nous avons pu opérer à un maximum d'absorption.

D'autre part, nous avons été souvent génés par la précision des mesures expérimentales : les densités optiques sont fournies habituellement par le spectrophotométre avec une incertitude de l'ordre du centième.

L'interprétation des résultats numériques, nous a cependant parfois conduit à utiliser une valeur estimée par interpolation jusqu'au millième d'unité de densité optique.

2-6-1 COMPARAISON DES CONSTANTES D'EQUILIBRE

Dans le tableau suivant nous avons rassemblé les différentes valeurs des constantes d'équilibre .

	Complexe 1-1 sans départ H^+	Complexe 1-1 avec départ H^+	Complexe 2-3
Pyridoxine	56,9	$0,16\ 10^{-2}$	
Désoxy-4 Pyridoxine	21,3	$2,99\ 10^{-2}$	
Pyridoxal		$0,83\ 10^{-2}$	
Pyridoxamine		$5,83\ 10^{-2}$	1,165

2-6-2 POURCENTAGE DE COMPLEXE FORME

Nous avons calculé le rapport R:nombre de molécules complexées sur le nombre total de molécules organiques initialement en solution.

Ceci a été établi pour les complexes de type 1-1 formés en présence d'un excés de cuivre et immédiatement avant la formation du précipité.

	pH	R
Pyridoxine	4,9	0,55
Désoxy-4 Pyridoxine	4,0	0,73
Pyridoxal	4,1	0,79
Pyridoxamine	3,5	0,80

2-6-3 CONCLUSION

Compte-tenu du fait que la concentration du cation Cu^{2+} était égale à 10 fois celle du coordinat organique les résultats que nous venons de voir font apparaître que les complexes formés sont relativement peu stables. Cette série est assez homogène,et c'est la Pyridoxamine qui se complexe le plus facilement.

Notons également le cas particulier de la Désoxy-4 Pyridoxine.

Lorsqu'elle se trouve en excés,au lieu de donner un complexe avec départ de proton (ou un complexe de rang supérieur) comme la Pyridoxine (ou la Pyridoxamine) elle conduit à un complexe de type 1-1 qui se comporte comme un acide extrèmement faible puisqu'il n'y a pas de libération de proton.

CONCLUSIONS GENERALES

L'objet de notre travail a été l'étude par spectrophotométrie des complexes cuivriques en solution aqueuse des quatre molécules suivantes :

Pyridoxine, Désoxy-4 Pyridoxine, Pyridoxal et Pyridoxamine.

Dans une première partie,nous avons réuni les données théoriques qui nous ont été nécessaires pour étudier ces complexes.

Nous avons analysé tout d'abord les méthodes proposées par divers auteurs pour déterminer la formule et la constante de stabilité des complexes.

La revue de ces méthodes montre que le plus souvent le problème est abordé de façon indirecte. En outre,du fait des approximations nécessaires pour certaines d'entre elles, il est indispensables de se placer dans des conditions opératoires précises dont la réalisation n'est pas toujours possible.

A la suite de ces constatations,nous avons élaboré une méthode générale et directe permettant d'obtenir la formule et la constante de stabilité des complexes.

Le calcul conduit à un système d'équations dont la résolution permet de connaître la constante d'équilibre et le coefficient d'absorption moléculaire du complexe pour une longueur d'onde donnée.

Dans une deuxième partie,nous avons appliqué cette méthode aux complexes cuivriques des quatre molécules déjà mentionnées.

Une étude préliminaire de ces molécules a été nécessaire pour enregistrer leur spectre d'absorption dans l'ultra-violet à divers pH et pour déterminer leurs constantes d'acidité.

Puis à l'aide de ces renseignements,nous avons entrepris nos recherches sur les complexes eux-mêmes.

Pour les quatre molécules,les densités optiques de solutions de pH variables ont été mesurées à deux longueurs d'onde différentes de façon à obtenir deux séries de calculs. Leur concordance nous a permis de confirmer les résultats obtenus.

Dans chaque cas une première expérimentation a été faite en présence d'un excés de cation cuivrique afin d'obtenir le premier complexe,puis nous avons opéré en présence d'un excés de coordinat organique afin de favoriser la formation éventuelle de complexes de rang supérieur.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Pour la Pyridoxine,en présence d'un excés de cuivre,formation d'un complexe de type 1-1 sans départ d'ion H^+; en présence d'un excés de Pyridoxine, formation d'un complexe du même type,mais avec départ d'ion H^+ .

On a pu vérifier l'existence d'un équilibre acide-base entre ces deux types de complexes.

- Dans le cas de la Désoxy-4 Pyridoxine,les résultats ont été l'inverse des précédents : complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+ en présence d'excés de cuivre et sans départ d'ion H^+ en présence d'excés de Désoxy-4 Pyridoxine.

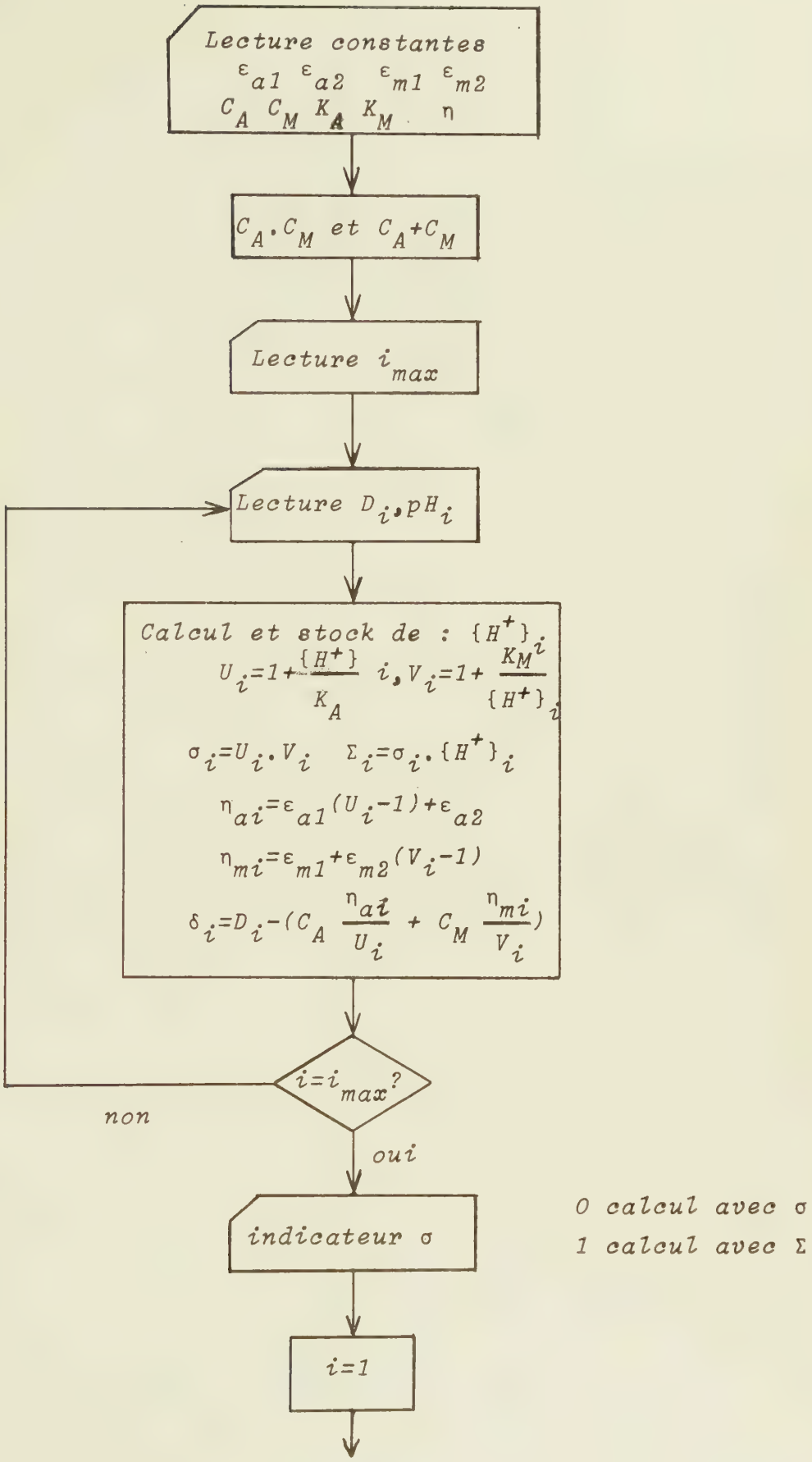
- Pour le Pyridoxal,l'étude s'avère plus délicate à cause de l'interférence due à l'absorption du Pyridoxal lui-même.
Néanmoins nous avons pu mettre en évidence la formation d'un complexe de type 1-1 avec départ d'ion H^+ en présence d'un excés de métal.

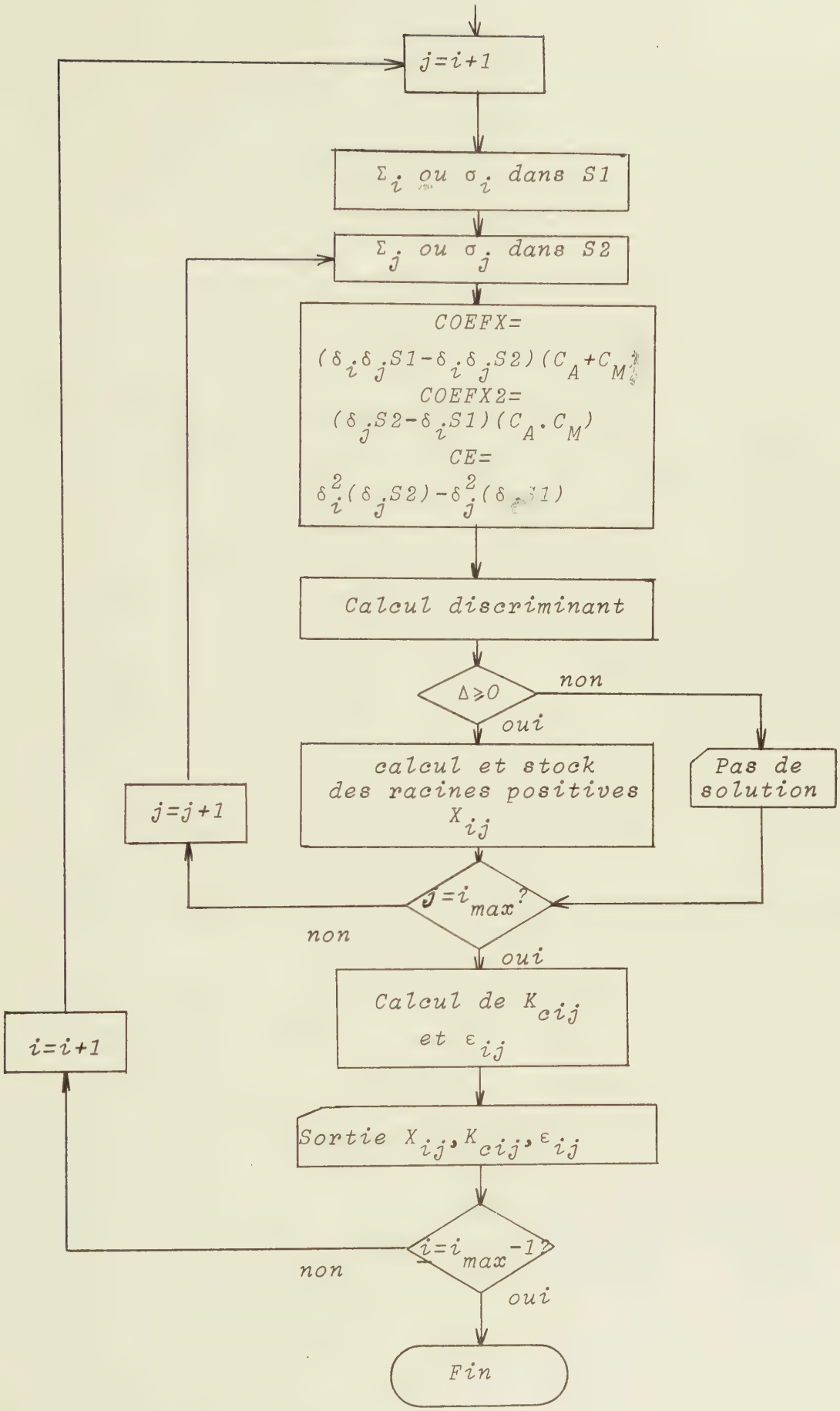
- Enfin dans le cas de la Pyridoxamine,nous avons identifié deux complexes. Le premier est du type 1-1 avec départ d'ion H^+ en présence d'excés de cuivre , le second du type 2-3,en équilibre avec le précédent,en présence d'un excés de Pyridoxamine.

Les valeurs des constantes de stabilité de ces divers complexes montrent qu'ils sont en général peu stables,ce qui rend leur étude assez difficile,d'autant plus que les coefficients d'absorption moléculaire sont peu élevés.

Enfin,nous avons comparé,à la lumière des résultats obtenus,les propriétés des quatre molécules considérées. Cette série est relativement homogène.

ORDINOGRAMME


Lecture constantes
ε_{a1} ε_{a2} ε_{m1} ε_{m2}
C_A C_M K_A K_M η
$C_A.C_M$ et C_A+C_M
Lecture i_{max}
Lecture D_i, pH_i
Calcul et stock de : $\{H^+\}_i$
$U_i=1+\frac{\{H^+\}}{K_A}$ i, $V_i=1+\frac{K_M}{\{H^+\}_i}$
$\sigma_i=U_i.V_i$ $\Sigma_i=\sigma_i.\{H^+\}_i$
$\eta_{ai}=\varepsilon_{a1}(U_i-1)+\varepsilon_{a2}$
$\eta_{mi}=\varepsilon_{m1}+\varepsilon_{m2}(V_i-1)$
$\delta_i=D_i-(C_A\frac{\eta_{ai}}{U_i}+C_M\frac{\eta_{mi}}{V_i})$
$i=i_{max}$?
non
oui
indicateur σ
0 calcul avec σ
1 calcul avec Σ
$i=1$


j=i+1
Σi ou σi dans S1
Σj ou σj dans S2
COEFX=
(δiδjS1-δiδjS2)(CA+CM)
COEFX2=
(δjS2-δiS1)(CA.CM)
CE=
δi²(δjS2)-δj²(δiS1)
Calcul discriminant
Δ≥0
non
oui
Pas de solution
calcul et stock des racines positives Xij
j=j+1
J=imax?
non
oui
Calcul de Kcij et εij
i=i+1
Sortie Xij, Kcij, εij
i=imax-1?
non
oui
Fin

BIBLIOGRAPHIE

1 ÅGREN (A.).-Acta.chim.Scand.1954,*8*,266.

2 ASAWA (H.G.),DHOOT (L.), SHASTRY (V.R.).-Z:Phys.chemie Leipzig 1972,*3/4*,177-179.

3 BENT (H.E.),FRENCH (Cl.).-J.Am.Chem.Soc.,1941,*63*,568-572.

4 BJERRUM - The metal amine formation in aqueous solutions., Haase and son Edit.Copenhague 1941.

5 BUDESINSKY (B.W.).-Z.Anal.Chem. 1972,*260*,351-353.

6 CANONNE (J.),NOWOGROCKI (G.),TRIDOT (G.).-C.R.Acad.Sc. Paris. 270 Série C 934-936.
Bull.Soc.Chim.France 1971,*3*,1121-5

7 CENNAMO (C.).-Ric.Sci.Ital.1968,*38*,31-34.

8 CHARLOT.GAUGUIN.-Les méthodes d'analyse des réactions en solutions.Masson Ed.Paris 1951.

9 COLLETER (J.C.).-Ann.Chim.France 1960,415-467.

10 EICHHORN (G.L.),DAWES (J.W.).J.Am.Chem.Soc.1954,*76*, 5663-5667.

11 GUSTAFSON (R.L.),MARTELL (A.E.).Arch.Biochem.et Biophys. 1957,*68*,485-498.

12 HARRIS (S.A.),WEBB (T.J.),FOLKERS (K.).J.Am.Chem.Soc. 1940,*62*,3198-3203.

13 JOB (P.).-Ann.Chem.1928,*9*,113.

14 JOB (P.).-Ann.Chem.1935,*6*,97.

15 KLAUSEN (K.S.).-Anal.Chem.Acta.1969,*44*,377-384.

16 LANG (R.P.).-J.Am.Chem.Soc.1962,*84*,1185-1192.

17 LAUBIE.-Thèse Doct.Etat Pharm.Bordeaux 1950.

18 LEBEAU (P.),JANOT (M.M.)Pharmacie chimique t.III.
Masson & cie Paris 1955-1956 p.2085.

19 LUNN (A.K.),MORTON (R.A.)The analyst.1952,*77*,718-731.

20 MARTELL (A.E.).Coordination chemistry.Van Norstrand
Reinhold New-York 1971.

21 MATSUSHIMA (Y.),MARTELL (A.E.).J.Am.Chem.Soc.,1967,*89*,
1322-1330 et 1331-1335.

22 MATSUSHIMA (Y.).Chem.Pharm.Bull.1968,*16*,2143-2150.

23 MEISLICH,in Pyridine and its derivatives 3éme partie
p.614,E.Klinsberg Ed.publié par
Inter Sciences 1962 New-York.

24 METZLER (D.E.),SNELL (E.E).J.Am.Chem.Soc.1952,*74*,979-983.

25 METZLER (D.E.),IKAWA (M.),SNELL (E.).J.Am.Chem.Soc.1954,
76,648-652.

26 METZLER (D.E.),SNELL (E.E.).J.Am.Chem.Soc.1955,*77*,2431-
2437.

27 NORHEIM (G.).Acta Chem.Scand.1971,*25*,987-994.

28 ROMAIN (P.),COLLETER (J.C.).Bull.Soc.Pharm.Bordeaux.1958,
97,109-113.

29 ROSSOTTI (F.),ROSSOTTI (H.).The determination of stability
constants.Mac Graw Hill.New-York.1961.

30 SCHWARZENBACH (G.).Helv.Chim.Acta.1949,*32*,839.

31 SIRIEIX (A.),BERTHON (G.),LUCA (C.),Bull.Soc.Chim.fr.,
1970,*3*,899-903.

32 SOUCHAY (P.),LEFEBVRE (J.),Equilibre et réactivité des complexes en solution.Masson,Paris,1969.

33 TERESHIN (G.A.),ASTAKHOV (K.V.),VDODENKO (N.I.).Russ. J.Inorg.Chem.1971,*16*,1714-1717.

34 VAREILLE (L.),Bull.Soc.Chim.Fr.1955,*6*,870.

35 WILLIAMS (V.R.),NEILANDS (J.B.).Arch.Biochem.et Biophys. 1954,*53*,56-70.

36 YATSIMIRSKII (K.),Zh.Neorg.Khim.1956,*1*,2306-2309. Russ.J.Inorg.Chem.1970,*15*,885-887.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

COMPLEXES EN MILIEU NON AQUEUX